N° d'enregistrement
au C.N.R.S. A.O. 8045

THÈSE

DE

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

PAR

Adam BASZKIN

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : "Polyéthylène oxydé ou greffé à l'acide maléique en surface. Relation entre la composition chimique et l'adhésion".

Soutenue le 13.02.1973 devant la Commission d'Examen

M. G.CHAMPETIER	)	Président
M. P.SIGWALT	)	
M. E.SELEGNY	)	Examinateurs
Mme L.TER-MINASSIAN-SARAGA	)	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. A.O. 8045

THÈSE

DE

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

PAR

Adam BASZKIN

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : "Polyéthylène oxydé ou greffé à l'acide maléique en surface. Relation entre la composition chimique et l'adhésion".

Soutenue le 13.02.1973 devant la Commission d'Examen

M. G.CHAMPETIER	)	Président
M. P.SIGWALT	)	
M. E.SELEGNY	)	Examinateurs
Mme L.TER-MINASSIAN-SARAGA	)	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes Parents

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548009_0008

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces et des Membranes, 45, Rue des Saints-Pères, Paris 6ème.

Je souhaite exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur G.CHAMPETIER, Membre de l'Institut, qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Je me sens particulièrement honoré de la faveur que m'a accordée Monsieur le Professeur P.SIGWALT en assurant la direction de ma thèse. Je lui suis très reconnaissant du vif intérêt qu'il a manifesté pour mon travail et pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Madame L.TER-MINASSIAN-SARAGA, Maître de Recherche au C.N.R.S. qui m'a accueilli dans son Laboratoire. Elle fut pour moi un guide constant. Ses précieux conseils et suggestions ont ouvert les voies de ce travail de recherche et l'intérêt ininterrompu qu'elle a manifesté tout au long de la progression de ma thèse m'ont permis de mener celle-ci à bien.

Je remercie également Monsieur le Professeur E.SELEGNY de la Faculté des Sciences de Rouen qui, en dépit de ses lourdes tâches, a bien voulu prendre le temps de juger cette thèse et de faire partie de mon Jury.

Enfin, je remercie tous mes camarades du Laboratoire, en particulier Y.HENDRIKX, J.L.RODEAU, J.WIETZERBIN, J.PROUST, M.PLAISANCE, C.THOMAS et S.J.ABITBOUL pour leur amicale collaboration et pour le climat de bonne entente dans lequel se sont développées de nombreuses discussions fructueuses.

Je remercie vivement Madame G.ALBRECHT pour sa précieuse et compétente collaboration dans l'exécution expérimentale de ce travail.

AVANT - PROPOS

Les phénomènes de mouillage et d'adhésion entre un liquide et un solide ont fait l'objet de nombreuses études et théories pendant ces dernières années.

Cependant, ce n'est que récemment que ces problèmes ont été abordés du point de vue des interactions moléculaires à l'interface liquide-solide. Ces interactions déterminent la qualité de l'adhésion entre les phases considérées.

En effet, une couche de molécules d'un liquide à l'interface est attirée à la fois par les molécules du même liquide et par celles des couches successives de la masse du solide. Si la somme de ces dernières forces d'attraction est supérieure à celles qui proviennent de l'intérieur du liquide, nous avons une bonne mouillabilité et le liquide à tendance à s'étaler sur la surface du solide.

Les interactions à l'interface sont soit de type "physique" soit de type "chimique". Les premières sont dues aux forces de dispersion résultant d'interactions entre les dipôles électriques fluctuant avec des dipôles induits. Elles sont présentes quel que soit le système de deux phases différentes en contact. Les secondes ("chimiques") sont plus intenses que les premières et ont pour origine les interactions spécifiques telles que dipôle-dipôle, ion-dipôle ou la formation des liaisons hydrogène, par exemple. Sur la fig. 1 (A.B.) nous montrons schématiquement par des flèches ces interactions "physiques" et "chimiques" à l'interface solide-liquide.

La plupart des polymères sont des matières hydrophobes pour lesquelles l'adhésion avec une phase liquide a pour origine des interactions de type "physique". C'est pourquoi surtout les polymères non-polaires tels que polyéthylène, polypropylène et polytétrafluoroéthylène sont difficiles à enduire, à coller, à souder et à teindre.

Le but de ce travail était de mettre au point et d'étudier des méthodes de traitement susceptibles d'améliorer la mouillabilité d'un polymère nonpolaire (dans notre cas le polyéthylène). Ce traitement ne doit modifier que la surface du solide. *On obtient ainsi un nouveau type de solide approprié à l'étude de la mouillabilité et de l'adhésion. Ce solide schématisé par la fig. 1 (C) est intermédiaire entre ceux représentés par la fig. 1 (A) et la fig. 1 (B).*

Notre étude ne peut être comparée avec les études analogues antérieures qui portent sur des solides de natures différentes aussi bien dans leur sein qu'en surface, qu'ils soient polymères ou supports minéraux (types A ou B sur fig. 1).

Les procédés du traitement superficiel du polyéthylène qui ont été mis au point sont l'oxydation et le greffage par voies chimiques. Les modifications chimiques produites par ces traitements sont infimes et une méthode d'analyse superficielle appropriée, basée sur l'emploi des radio-éléments, a été mise au point. Connaissant la composition chimique des surfaces traitées et possédant des mesures physiques de l'adhésion, il a été aisé de démontrer le rôle de la spécificité des divers types d'interactions à l'interface solide-liquide.

PREMIERE PARTIE

GENERALITES

I.I. THEORIES DE LA MOUILLABILITE ET DE L'ADHESION

I.1. L'énergie libre de surface.

Tout système constitué de deux phases volumiques comporte nécessairement une surface de séparation entre celles-ci. L'épaisseur de cette région interfaciale n'est pas définie de manière précise, mais elle comprend toutes les parties du système où les propriétés de la matière sont différentes de celles dans sa masse. On peut assimiler la région interfaciale entre deux phases volumiques , liquide-liquide ou liquide-vapeur, à une phase superficielle.

L'énergie libre totale, F, d'un tel système est égale à : (1)

$$F = F^1 + F^2 + F^s \qquad (I-1)$$

où F^1 est l'énergie libre par unité de volume dans la partie homogène de la phase 1 multipliée par son volume

F^2 est l'énergie libre correspondant à la phase 2 définie de la même manière que F^1

F^s est l'énergie libre de la phase superficielle, proportionnelle à sa surface.

On montre que la tension superficielle γ d'un liquide à température, pression et composition constantes peut se déduire de F^s

$$\gamma = \left(\frac{\delta F^s}{\delta A}\right)_{T,P,n} \qquad (I-2)$$

Pour un liquide γ est donc l'excès d'énergie libre d'un système associé à l'extension de $1cm^2$ de surface libre.

Cette définition mécanique n'est pas valable pour un solide. Cependant pour un liquide pur et par extension aux solides on démontre (1) qu'on a le droit d'écrire :

$$F^s = f^s A \qquad (I-3)$$

où f^s est l'excès d'énergie libre superficielle par unité de surface. Il s'en suit que :

$$\gamma = f^s \qquad (I-4)$$

Cette définition n'implique aucune extension de la surface. Elle est valable pour les solides et pour les liquides.

I.2. Le travail de cohésion W_c de HARKINS (2)

C'est le travail qu'il faut fournir dans des conditions isothermes et réversibles pour former deux surfaces libres à partir d'une colonne d'un cm^2 de section droite de ce liquide. Il est égal à :

$$W_c = 2\,\gamma_\ell = 2\,F^s \qquad (I\text{-}5)$$

I.3. Le travail d'adhésion W_A

Le travail d'adhésion est le travail qu'il faut dépenser dans des conditions isothermes et réversibles pour créer à partir d'un cm^2 d'interface solide-liquide un cm^2 de surface solide sèche et un cm^2 de surface liquide. Il a été défini par DUPRE (3) et est égal à :

$$W_{A(s\ell)} = F^s + F^\ell - F^{s\ell} = \gamma_s + \gamma_\ell - \gamma_{s\ell} \qquad (I\text{-}6)$$

où γ_s est l'énergie libre superficielle solide-air par cm^2 de solide

γ_ℓ est l'énergie libre superficielle du liquide (tension superficielle) par cm^2 de liquide

$\gamma_{s\ell}$ est l'énergie libre interfaciale solide-liquide par cm^2 d'interface

I.4. Mouillabilité et angle de raccordement

Lorsqu'une goutte de liquide est placée sur un solide plusieurs types d'interfaces sont présents : la surface liquide, l'interface solide-liquide et la partie du solide non recouverte par le liquide. La vapeur du liquide s'absorbe plus ou moins sur la surface libre du solide et modifie son énergie libre superficielle. Un équilibre thermodynamique s'établit entre ces surfaces et détermine l'angle θ.

Cet équilibre est exprimé par la relation de YOUNG (4) en fonction des tensions superficielles de toutes les interfaces présentes.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{s\ell} + \gamma_\ell \cos\theta \qquad (I\text{-}7)$$

L'angle θ de raccordement d'une goutte de liquide en contact avec un solide est l'angle formé par la tangente à la goutte et le plan horizontal de la surface solide observé sur une coupe verticale passant par l'axe de la goutte (fig. 1.D).

Théoriquement cet angle peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0° et 180° suivant que le liquide mouille plus ou moins parfaitement le solide. En fait on n'observe jamais des angles de raccordement $\theta = 180°$.

En combinant (I-6) et (I-7) on obtient :

$$W_{A(s\ell)} = (\gamma_s - \gamma_{sv}) + \gamma_\ell(1 + \cos\theta) \qquad (I-8)$$

Le premier terme de cette équation représente la diminution de l'énergie libre superficielle provenant de l'adsorption de la vapeur par le solide et était appelée par HARKINS [5] la pression d'adsorption π_{sv}.

On peut donc écrire l'équation (I-8) comme suit :

$$W_{A(s\ell)} = \gamma_\ell(\cos\theta + 1) + \pi_{sv} \qquad (I-9)$$

Le travail d'adhésion entre un liquide et une surface solide recouverte de vapeur, $W_{A(s\ell v)}$, est donc $W_{A(s\ell)} - \pi_{sv}$ et est égale à :

$$W_{A(s\ell v)} = \gamma_\ell (1 + \cos\theta) \qquad (I-10)$$

Ce travail est le seul qui peut être mesuré.

Il faut noter que dans nombre de publications, l'équation de YOUNG et le travail d'adhésion d'interfaces solide-liquide sont exprimés en termes de tensions interfaciales solide-liquide. Ces termes n'ont pas de sens physique et ne peuvent être mesurés. GUASTALLA [6] s'inspirant des idées avancées par FREUNDLICH [7] a introduit la notion de tension d'adhésion, définie pour les systèmes solide-liquide comme suit :

$$\tau = \gamma_{\ell v} - W_{A(s\ell)} = -\gamma_{\ell v}\cos\theta \qquad (I.11)$$

La tension d'adhésion est en fait le travail de mouillage (isotherme et réversible) et peut être facilement mesuré. GUASTALLA a utilisé dans ses études le même terme affecté d'un signe opposé qui représente alors le travail de démouillage du solide. Pour qu'il y ait étalement de la goutte de liquide sur le solide il faut que $W_{A(s\ell v)} \geq 2\gamma_\ell$, c'est-à-dire que qualitativement le travail d'adhésion liquide-solide doit être supérieur au travail de cohésion du liquide. D'autre part, l'angle de raccordement θ, est déterminé par le rapport du travail d'adhésion $W_{s\ell}$ au travail de cohésion du liquide.

$\theta = 0°$ $\quad W_{A(s\ell v)} \geq 2\gamma_\ell$ ou $W_{A(s\ell v)} / 2\gamma_\ell \geq 1$

$\theta = 90°$ $\quad W_{A(s\ell v)} / 2\gamma_\ell = 0{,}5$

En principe le mouillage et le démouillage devraient être réversibles. Dans la plupart des cas on trouve une hystérésis qui est liée pour une bonne part à la rugosité de la surface solide. Le fait que l'on puisse atténuer considérablement l'hystérésis en améliorant le poli de la surface solide pourrait justifier la relation de YOUNG. L'angle de raccordement θ est donc différent lorsqu'il est mesuré soit à l'avancement du liquide sur le solide sec soit au cours du retrait du même liquide.

I.5. Forces intermoléculaires et processus d'adhésion

Le travail d'adhésion, W_A, mesuré en erg/cm^2 dépend de l'énergie libre d'interaction entre deux phases à travers leur plan de séparation.

Lorsque différents types d'interactions intermoléculaires s'établissent entre les deux phases, W_A est égal à la somme de ces interactions, soit :

$$W_A = W_A^d + W_A^h + W_A^{di} + W_A^i + W_A^\pi + W_A^{da} + W_A^e + \ldots\ldots \qquad (I\text{-}12)$$

Les termes de cette relation représentent successivement les forces de dispersion de LONDON, les liaisons hydrogène, les interactions dipôle-dipôle, les interactions dipôle-dipôle induit, les liaisons π, les liaisons donneur-accepteur et les interactions électrostatiques.

Lorsque les interactions s'exerçant à l'intérieur de deux phases se limitent aux forces de dispersion (c'est le cas pour les hydrocarbures saturés) W_A^d est égal à W_A. Les forces de dispersion mises à part, des forces intermoléculaires d'une autre nature interviennent dans le cas de nombreuses substances. Pour l'eau par exemple, on se trouve en présence d'interactions polaires (constituées en grande partie par les liaisons hydrogène). Pour simplifier les calculs on admet que les forces de dispersion sont quasiment indépendantes des forces intermoléculaires d'une autre origine et que les forces de dispersion et les diverses autres forces intermoléculaires sont additives.

On peut donc donner à l'équation (I-12) une forme générale :

$$W_A = W_A^d + W_A^P \qquad (I\text{-}13)$$

où W_A^P représente la totalité des forces polaires qui contribuent à l'énergie libre d'adhésion solide-liquide.

Dans ce qui suit nous verrons qu'il est possible en principe soit (a) de calculer les divers termes de (I-12) en utilisant les expressions des forces intermoléculaires (8-10) soit (b) de procéder par une méthode semi-empirique de calcul de la tension interfaciale à partir des tensions superficielles des phases séparées (11).

a) La grandeur des forces de dispersion d'une substance i comprend la constante de HAMAKER (12)

$$A_i = \pi N_i^2 C_i \qquad \text{(I-14)}$$

où N_i est la densité des groupes polarisables et C_i est la constante d'interaction de LONDON (13) pour deux groupes voisins.

$$C_i = 3/4\alpha_i^2 I \qquad \text{(I-15)}$$

α_i est la polarisabilité du groupe, I est le potentiel d'ionisation pour ce groupe.

Quand deux phases I et J sont séparées par une distance R, la contribution à l'énergie totale d'adhésion due aux forces de dispersion peut être exprimée comme suit (14) :

$$W^d_{A(IJ)} = A_{IJ} \,/\, 12\,\pi\, R^2 \qquad \text{(I-16)}$$

où A_{IJ} et C_{IJ} ont respectivement les formes suivantes :

$$A_{IJ} = \pi^2 N_I N_J C_{IJ} \qquad \text{(I-17)}$$

$$C_{IJ} = 3/2\alpha_I\alpha_J \left(\frac{I_I\, I_J}{I_i + I_j}\right) \qquad \text{(I-18)}$$

L'énergie d'interaction dipôle permanent-dipôle induit par ce dipôle dans les molécules voisines est selon DEBYE (15) égale à :

$$\varepsilon_{did} = \frac{2\alpha\mu^2}{a^6} \qquad \text{(I-19)}$$

où μ est le moment dipolaire permanent et, a, est la distance entre les centres des deux groupes.

Pour calculer l'énergie des interactions de deux dipôles permanents qui peuvent prendre une orientation quelconque l'un par rapport à l'autre l'expression suivante à été proposée (16) :

$$\varepsilon_{dd} = \frac{\mu_1\mu_2}{a^3} \left\{2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\Phi_1-\Phi_2)\right\} \quad \text{(I-20)}$$

où θ_1 θ_2 Φ_1 et Φ_2 sont les angles de deux dipôles par rapport à l'axe qui les relie.

Dans le cas particulier où cet angle est nul, c'est-à-dire quand les axes des deux dipôles sont parallèles, cette expression devient :

$$\varepsilon_{dd} = \frac{2\mu_1\mu_2}{a^3} \quad \text{(I-21)}$$

Utilis ant ces diverses expressions FOWKES [14] et GOOD [9] ont calculé l'énergie libre d'adhésion solide-liquide pour de nombreux polymères et liquides non-polaires.

b) On décompose la tension superficielle des liquides purs γ_ℓ en deux termes : la contribution des forces de dispersion γ_ℓ^d et la contribution des interactions dipolaires γ_ℓ^P. Dans le cas de l'eau $\gamma_\ell^P = \gamma_{H_2O}^h$ où $\gamma_{H_2O}^h$ est la contribution des liaisons hydrogène. Dans le cas des hydrocarbures saturés, complètement apolaires, $\gamma_\ell = \gamma_\ell^d$.

Pour la tension interfaciale entre deux liquides non-polaires FOWKES [11] propose l'expression suivante, analogue à l'expression établie pour les solutions [18] :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad \text{(I-22)}$$

γ_{12} est la tension interfaciale entre les liquides 1 et 2

γ_1 et γ_2 sont respectivement les tensions superficielles de 1 et de 2

γ_1^d et γ_2^d sont respectivement la contribution des forces de dispersion à la tension superficielle totale de 1 et de 2

De (I-6) et (I-22) on obtient la relation suivante :

$$W_A^d = 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad \text{(I-23)}$$

De (I-7) et (I-22) on obtient :

$$\cos\theta = -1 + \frac{2\sqrt{\gamma_\ell^d \gamma_s^d}}{\gamma_\ell} - \pi_{sv} \quad \text{(I-24)}$$

La valeur de la pression d'étalement π_{sv} est très souvent négligée. Cette approximation est particulièrement justifiée dans le cas des solides non-polaires et l'eau. A partir de l'équation (I-24) on peut calculer la valeur de γ_s^d . A cette fin on mesure les angles de raccordement des liquides dont on connait la valeur de γ_ℓ^d .

TAMAI [20] a modifié l'équation de FOWKES (I-22) en l'étendant aux cas où l'adhésion solide-liquide ne provient pas uniquement des forces d'interactions de dispersion mais aussi des interactions polaires de différentes origines, qu'il regroupe dans le terme $I_{s\ell}^P$

$$\gamma_{s\ell} = \gamma_s + \gamma_\ell - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_\ell^d} - I_{s\ell}^P \qquad \text{(I-25)}$$

En combinant (I-25) avec (I-6) et (I-7) on obtient :

$$I_{s\ell}^P = \gamma_\ell (\cos\theta + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_\ell^d} + \pi_{sv} \qquad \text{(I-26)}$$

Il est donc possible, connaissant l'énergie d'adhésion due aux interactions de dispersion (I-23) et l'énergie totale d'adhésion mesurée (I-10), de trouver à partir de (I-26) la contribution des inter actions polaires à l'énergie libre d'adhésion.

Dans un travail récent [17] FOWKES aborde le calcul de W_A^h en faisant remarquer que cette énergie libre est égale à :

$$W_A^h = K \gamma_1^h \gamma_2^h \qquad \text{(I-27)}$$

où K est une constante.

Il détermine cette équation à partir de mesures expérimentales des angles de raccordement sur des polymères, utilisant des liquides ayant des groupes capables de former des liaisons hydrogène (alcools, amides).

I.6. Tension critique de mouillage de la surface

ZISMAN [19] a étudié la variation de l'angle de raccordement solide-liquide, pour une série de liquides, avec leurs tensions superficielles. Les liquides organiques utilisés étaient de préférence non-polaires, les n-alcanes par exemple.

Lorsqu'on extrapole à $\cos\theta = 1$ (mouillabilité complète) la droite ou la courbe qu'on obtient en portant $\cos\theta$ en fonction de la tension superficielle des liquides, la valeur obtenue γ_c est la tension superficielle critique de mouillage. Tous les liquides dont la tension superficielle est supérieure à γ_c ne s'étalent pas parfaitement à la surface du solide, tandis que les liquides dont la tension superficielle est inférieure ou égale à γ_c le mouillent complètement.

Si par contre l'on porte $\cos\theta$ en fonction de $\sqrt{\gamma_s^d}/\gamma_\ell$ conformément à (I-24), on obtient une droite, dont l'origine est égale à -1 et la pente à $2\sqrt{\gamma_s^d}$.

FOWKES [11] a trouvé ainsi pour un grand nombre de surfaces hydrophobes, dont la mouillabilité fut mesurée par différents liquides que :

$$\gamma_s^d \simeq \gamma_c \qquad \text{(I-28)}$$

La tension critique de mouillage γ_c mesurée permet donc de classer les surfaces selon leur énergie.

I.7. Rôle des interactions électrostatiques solide-liquide

Si conformément à l'équation (I-13) on présente l'énergie d'adhésion solide-liquide comme une somme de contributions de W_A^d et de W_A^P on peut admettre que ces dernières proviennent, dans le cas où le solide est une matière polaire, de l'action du champ électrostatique du solide sur le liquide mouillant celui-ci.

Le terme W_A^P peut donc être exprimé par l'équation suivante :

$$W_A^P = n\mu F \qquad \text{(I-29)}$$

où n est le nombre de molécules du liquide adsorbées par unité de surface de solide, μ le moment dipolaire du liquide et F une valeur moyenne du champ électrostatique du solide. Le champ peut avoir pour origine les dipôles permanents superficiels et/ou les paires d'ions dans le cas des échangeurs d'ions.

En combinant les équations (I-13), (I-23) et (I-29) l'énergie libre d'adhésion solide-liquide peut être exprimée comme suit :

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_\ell^d \gamma_s^d} + n\mu F \qquad \text{(I-30)}$$

Cette relation est analogue à celles utilisées par ZETTLEMOYER [21] qui a étudié l'effet du champ électrostatique de différents oxydes minéraux sur leur chaleur d'immersion dans des liquides de polarité variable.

I.8. Adhésivité

On entend par cette notion la force mécanique d'arrachement nécessaire pour séparer les deux matériaux collés l'un contre l'autre. Cette force, exprimée en Kg/cm^2, ne doit pas être confondue avec l'énergie libre d'adhésion entre un solide et un liquide qui est une quantité thermodynamique d'équilibre.

I.II. MOUILLABILITE DES SURFACES DE POLYMERES PAR LES LIQUIDES PURS

Dans une série d'expériences entreprises vers 1946, ZISMAN et ses collaborateurs [22-30] ont déterminé la relation entre la nature chimique des surfaces des polymères et les conditions requises pour qu'un liquide s'étale sur ces surfaces. En comparant les valeurs de la tension critique de mouillage γ_c pour différents polymères solides, tels que le polyéthylène non-ramifié et ses dérivés chlorés et fluorés, et en supposant que la surface du polymère est composée de molécules complètement étalées et orientées parallèlement à la surface, il leur a été possible d'étudier l'effet de la nature chimique de la surface sur la tension critique de mouillage. De nombreux autres auteurs ont apporté leur contribution à ces recherches et, parmi les travaux les plus importants, on peut compter les études suivantes portant sur différents polymères : une série homologue de polyamides et le polyéthylène par FORT [31]; le chlorure de polyvinyle et le polytéréphtalate d'éthylène glycol par FRANKS et TAYLOR [32]; une série de différents polymères par WOLFRAM [33] et DANN [34]; des élastomères par LEE [35,36]; des fluoropolymères par CHAN [37], ROSANO [38] et GOOD [12]; enfin différents hydrocarbures saturés, le polyéthylène et le polytétrafluoréthylène par ADAM et ELLIOTT [39].

De nombreux auteurs ont étudié les propriétés de mouillabilité non seulement des polymères solides, mais aussi de diverses surfaces polies telles que le platine ou le verre recouvert par prélèvement de monocouches

condensées de différentes substances. ZISMAN et al. ont mesuré des angles de raccordement sur des monocouches polaires de 2-éthylhexylamine, d'acide α-amyl-myristique et d'acide sébatique [28], ainsi que la mouillabilité de monocouches condensées d'acides perfluoraleanoïque [29] et celle de surfaces recouvertes de groupes - CF_3, -CF_3H, -CF_2 et CH_3 en arrangements compacts [23,29,30]. ZISMAN et SHAFRIN [40] ont également étudié la mouillabilité de films des divers ω (parachlorophenyl) d'acides carboxyliques alkyles substitués. Ces films sont un nouveau genre de composés tensio-actifs conçus pour s'adsorber sur les solides afin d'améliorer l'adhésion des liquides, des résines et des revêtements protecteurs, sans qu'une interaction chimique soit nécessaire entre l'adhésif et la surface du solide.

BASCOM [41] a mesuré la mouillabilité de films d'éthyltriéthoxysilane et de vinyltriéthoxysilane adsorbés sur la silice ou l'alumine par prélèvement à partir de solutions d'hydrocarbures.

Signalons enfin l'étude de la mouillabilité de monocouches d'alcools et d'acides carboxyliques gras, dans le domaine C_{12} - C_{20}, étalées sur un support de mercure [42].

Le tableau I-1 rassemble un certain nombre de résultats pour des surfaces de polymères propres, lisses et déplastifiées. Les valeurs de γ_c s'échelonnent depuis 45 ou 46 dynes/cm pour des surfaces contenant des groupes polaires, comme le groupe hydroxyle ou le groupe amide, jusqu'à 10,6 dynes/cm pour une surface constituée essentiellement de groupes -CF_3 en arrangement compact. Ces valeurs de γ_c pour des surfaces organiques de faible énergie sont apparemment déterminées par la nature et l'arrangement des atomes constituant la couche externe de la surface du solide. Des monocouches uniformes, condensées, d'acide stéarique, d'octadécylamine ou d'alcool octadécylique, même si leur épaisseur n'est que de 24 Å environ sont suffisantes pour réduire à une valeur de 24 dynes/cm environ la tension critique de mouillage du solide sur lequel elles sont adsorbées. On a montré donc que l'angle de raccordement θ et γ_c sont indépendants de la nature chimique et de l'arrangement des atomes ou des molécules sous le revêtement du solide.

Le tableau I-2 montre l'effet sur γ_c de la nature de la surface pour les solides organiques. Les surfaces sont identifiées suivant les atomes ou les groupes d'atomes probablement tournés vers l'extérieur, et sont classées dans chaque groupe par ordre des valeurs croissantes de γ_c.

La densité superficielle des groupes fonctionnels est aussi un paramètre très important pour la mouillabilité des polymères. En général cette densité est fonction de la densité volumique.

La valeur admise de 94° pour l'angle de raccordement du polyéthylène avec l'eau [25] a été obtenue avec un polyéthylène ayant une densité égale à 0,956 q/cm^3 et comportant 5 groupes méthyle pour 1000 atomes de carbone dans la chaine. ADAM et ELLIOTT [39] trouvent un angle de raccordement de 101° - 105° pour un polyéthylène ayant 21 groupes méthyle pour 1000 atomes de carbone sur la chaine. En général, la densité augmente lorsque le nombre de groupes méthyle diminue. BARTELL et RAY [43] ont montré une relation similaire entre l'angle de raccordement et la densité pour une série de polyesters.

Notons enfin le travail intéressant de SCHONHORN [44] qui a étudié la mouillabilité du polyéthylène. Si le polyéthylène a été cristallisé à l'air libre γ_s^d est égale 36 erg/cm^2 et on observe en surface un excès du matériau de basse densité. Par contre, si la cristallisation a lieu en présence de mercure ou d'or (qui exercent un champ de force) on trouve γ_s^d = 71 erg/cm^2, que SCHONHORN explique par un effet de la création d'une surface riche en polyéthylène de haute densité.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DU POLYETHYLENE OXYDE

II.I. INTRODUCTION

Le polyéthylène non-polaire est peu mouillé par l'eau et n'a que de très faibles propriétés d'adsorption et d'adhésion pour les liquides. Ce problème est particulièrement important là où sont mises en jeu les propriétés d'adhésivité de ce polymère pour les métaux ou d'autres matériaux [45-48].

La littérature scientifique rend compte de nombreux procédés concernant la modification des propriétés de surface du polyéthylène. Pour améliorer l'adhésivité on a notamment oxydé le polyéthylène en films ou en poudre par divers traitements. Des films de polyéthylène sont soumis à l'action de l'ozone (0,01% environ en volume) à température élevée [49-50], ou bien ils sont exposés à l'ozone, puis passés dans des bains d'eau oxygénée, d'acide nitrique, d'hypochlorites alcalins, et enfin neutralisés dans des solutions aqueuses alcalines. Dans le même but on utilise aussi le NO_2 (5% environ en volume), en atmosphère gazeuse [52], ou un mélange d'ozone (0,1%) et de NO_2 0,1%) [53]. L'adhésivité du polyéthylène peut être améliorée par oxydation avec des mélanges de permanganate et d'acide sulfurique [54-55] ou par de l'acide chromique [47, 56-58] à chaud ou à froid, et dans certains cas sous l'influence de lumière ultraviolette. L'oxydation de la surface du polyéthylène peut également être obtenue par une technique de traitement à la flamme [59,60] ou bien en soumettant le polymère à des décharges électriques sous haute tension [61].

Le résultat de tous ces traitements est une augmentation sensible du caractère hydrophile de la surface. D'après le travail de KISELEV et al. [56] l'angle de raccordement du polyéthylène avec l'eau passe de 99° à 66-67°. En raison de la polarité accrue de sa surface, le polyéthylène oxydé adhère mieux aux adhésifs polaires. Le polyuréthane n'adhère pas du tout aux spécimens non-traités. Après oxydation la résistance à l'arrachement d'un joint polyéthylène-duralumin atteint 85-96 Kg/cm^2. BARBARISI [48] a trouvé une relation linéaire entre $(1 + \cos\theta)$ et la résistance à l'arrachement de la résine époxy-polyamide avec le polyéthylène traité plus ou moins longtemps par un acide, à différentes températures. Une relation analogue a été trouvée par BERLIN et al. [47] pour le polyéthylène traité à l'acide chromique: l'adhésivité entre le polyéthylène modifié et la cellophane croît linéairement de 0 à 0,9 Kg/cm^2 suivant la durée de l'attaque chimique de la surface.

Des études faites parallèlement sur l'adsorption d'azote et de vapeur d'eau [56] sur le polyéthylène modifié montrent une augmentation évidente de celle-ci par rapport à la valeur initiale pour le polyéthylène non-traité. MARGULIS et al. [62] ont étudié l'adsorption de l'iode radioactif ^{131}I sur le polyéthylène soumis à un traitement thermique à hautes températures (260°C et 420°C) et suivi d'une irradiation à la lumière ultraviolette; l'adsorption se faisait à partir de solutions aqueuses de 0,2 N KI + 0,05 M I_2 contenant l'isotope ^{131}I ; la valeur atteinte à la saturation était de 50 monocouches pour le polyéthylène traité à 260°C et de 2,4 monocouches pour le traitement à 420°C ($4,6.10^{14}$molécules/cm^2 pour une monocouche).

Dans des travaux récents, SCHONHORN et HANSEN [65,66] ont montré qu'une mince couche pontée était formée à la surface du polyéthylène soumis à une décharge luminescente dans les gaz rares. Les auteurs ont trouvé, après ce traitement, qui ne dure que 5 secondes, un accroissement considérable de l'adhésivité du polyéthylène pour l'aluminium, avec un joint adhésif époxy, alors que l'angle de raccordement avec l'eau du spécimen traité restait inchangé. A la suite de ces expériences, ils ont émis l'hypothèse que les changements de mouillabilité ne sont que des effets secondaires du traitement conventionnel du polyéthylène, et que l'effet fondamental réside dans la modification des propriétés mécaniques d'une mince couche superficielle de l'ordre de 1000 Å.

MORRIS [67] a traité différents polyéthylènes avec des solutions aqueuses de persulfate d'ammonium pendant des temps plus ou moins longs, et a mesuré leur adhésivité à l'aluminium avec un joint adhésif époxy. Il a trouvé que la tension critique de mouillage γ_c du matériau traité n'est pas supérieure de plus de 5 dynes/cm à celle du matériau non traité.

Les spectres IR obtenus avec le dispositif permettant de mesurer la réflexion totale atténuée n'indiquent aucune oxydation évidente du polymère, et MORRIS conclut que l'augmentation de l'adhésivité du polyéthylène traité est due à la formation de ponts dans la région superficielle du polyéthylène. Ces résultats sont cependant en contradiction avec les études plus poussées de spectroscopie infra-rouge [54,64] sur le polyéthylène oxydé qui ont mis en évidence la présence de groupes hydroxyles et surtout de groupes carbonyles. Il est apparu que, lorsqu'on oxyde des films de polyéthylène par des mélanges d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, ces groupes polaires se forment essentiellement dans une très fine couche superficielle du polymère [54,64].

D'après LUONGO [63] le mécanisme d'oxydation du polyéthylène requiert, parmi d'autres réactions, la formation d'hydroperoxydes comme première étape de la formation d'autres groupes contenant de l'oxygène, surtout des cétones non-saturées, qui provoquent d'ailleurs la détérioration du polymère.

Tous les travaux exposés ci-dessus confirment donc qualitativement que l'oxydation augmente l'adhésivité et l'adhésion du polyéthylène. Mais on ignore - à une exception près : l'étude aux IR - la nature de la modification chimique superficielle produite par les traitements. Quantitativement ce renseignement est absent de l'ensemble des travaux.

Nous avons pensé qu'il était important de connaître les taux des modifications chimiques produites par le traitement des surfaces. Possédant ce renseignement nous avons tenté de voir s'il était possible de contrôler la modification superficielle résultant du traitement, et avons proposé une interprétation moléculaire de l'effet de cette modification sur l'adhésion du polyéthylène traité.

Pour notre étude nous avons oxydé des films de polyéthylène dans un mélange (H_2SO_4 + $KClO_3$) de différentes concentrations en chlorate de potassium et adsorbé sur ces films traités des ions calcium à partir de solutions aqueuses de $CaCl_2$ marqué au ^{45}Ca. En nous basant sur les données de l'analyse IR, nous avons admis que dans le cas de la fixation du calcium par une surface oxydée de polyéthylène il y a formation d'un complexe entre cet ion et les sites polaires carbonyles. Le mécanisme de cette fixation n'a pas été étudié pour notre cas particulier.

Néanmoins un certain parallélisme peut être établi entre notre étude de l'adsorption du calcium et les études récentes, qui ont mis en évidence (au moyen de l'analyse des spectres R P E) la fixation sur 9,10 antrasemiquinone des ions sodium ou des paires d'ions (l'iodure de sodium en l'occurence [68]). Cette fixation aurait lieu sur l'atome oxygène du groupe cétonique de la semiquinone.

On sait d'autre part que, dans les solutions aqueuses, l'ion calcium, dont le nombre de coordination est égal à 6 [69], forme avec une molécule d'eau dipolaire un complexe hydraté.

Par ailleurs un atome ligand O ou N, ayant la propriété de donneur d'électrons (base de LEWIS) en présence d'un ion calcium hydraté permet le déplacement des molécules d'eau d'hydratation. Il peut se produire une structure hétérocyclique par chélation d'un ion métallique dans le cas où les ligands sont reliés les uns aux autres [70].

On peut penser donc, que ce type de fixation des ions calcium a lieu sur les films oxydés de notre polyéthylène en contact avec une solution de $^{45}CaCl_2$.

Un autre point essentiel de cette étude consistait à déterminer la valeur de γ_s^d du polyéthylène.

On sait [12] que la tension critique de mouillage est une approximation de γ_s^d si γ_c est déterminée par la mesure de l'angle de raccordement avec des liquides non polaires. Cependant pour le polyéthylène la valeur de γ_c est voisine de 32 dyne/cm, et il n'existe pas de liquides purs non-polaires qui permettent cette mesure. FOWKES [11] a montré que la tension superficielle de l'iodure de méthylène peut être considérée comme étant due aux seules forces de dispersion ($\gamma_\ell^d = 48,5 \pm 9$ dyn/cm), quoique cette substance possède un moment dipolaire égal à : 1,1 D.

Afin d'étendre la gamme des tensions superficielles des liquides de référence nous mélangeons en proportions variables l'iodure de méthylène et la décaline dont la tension superficielle est égale à 31,1 dyn/cm. Etant donné la faible polarité de ce mélange on peut l'assimiler à un liquide non-polaire et on peut mesurer des valeurs de γ_s^d supérieures à celles du polyéthylène.

Nous proposons ainsi un système liquide plus simple que les mélanges eau + alcools [34,64] pour lesquels les contributions des énergies électrostatiques à la tension superficielle sont importantes.

II.II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. PRODUITS UTILISES

POLYETHYLENE (PE) - Le film mince (épaisseur 19 µ) de polyéthylène de faible densité (0,929 g/cm^3 à 23°C) utilisé dans toute cette étude est le Film Cryovac L produit par la Société GRACE FRANCE.

Des échantillons circulaires de 7 cm^2 découpés à l'emporte-pièce ont été tout d'abord nettoyés à l'eau savonneuse, puis séchés et purifiés dans du tétrachlorure de carbone pendant 15 minutes. Ils ont ensuite été extraits à l'acétone bouillante pendant 5 heures et séchés sous vide dans un dessicateur. L'expérience a montré que ce temps d'extraction conduit à des valeurs reproductibles de l'angle de raccordement avec l'eau tri-distillée, utilisée comme liquide de référence.

LIQUIDES MOUILLANTS - Les liquides utilisés pour les mesures d'angle de raccordement étaient tous des produits purs pour analyse (R.P) de MERCK ou de PROLABO (RHONE-POULENC). Leurs tensions superficielles correspondent aux valeurs de la littérature; ils n'ont pas été repurifiés.

La décaline seule, étant un produit technique, a été passée sur une colonne de gel de silice, séchée sur du chlorure de calcium et enfin distillée trois fois à pression normale. On a recueilli la fraction distillant à 185°C qui est supposée être la trans-décaline.

L'eau utilisée est de l'eau tri-distillée obtenue à partir d'eau mono-distillée, distillée une seconde et une troisième fois dans un appareil en Pyrex; la seconde distillation s'effectue en présence de permanganate de potassium.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs mesurées à 23°C des tensions superficielles des liquides.

LIQUIDE	γ_ℓ dyn/cm
Eau	72,2
Glycérine	62,5
Formamide	58,2
Iodure de méthylène	50,8
Aniline	42,7
O-Toluidine	40,2
Dibutyl-phtalate	33,6
1-4 Dioxane	32,6
Décaline	31,1

Le CHLORURE DE CALCIUM ^{45}Ca utilisé pour les mesures d'adsoption à l'interface PE/solution, a été livré par le Commissariat à l'Energie Atomique. L'activité spécifique utilisée pour les expériences était de 100 mCi/g environ.

Les MELANGES OXYDANTS ont été préparés avec de l'acide sulfurique (pur pour analyse, densité 1,84 g/cm^3) et du chlorate de potassium $KClO_3$ (pur).

2. APPAREILLAGE ET METHODES DE MESURE

MESURE DES ANGLES DE RACCORDEMENT.

Un dispositif de mesure des angles de raccordement (goniomètre) en atmosphère de vapeur saturante a été conçu et mis au point.* (fig. II.1) Il est analogue à celui de ZISMAN (22) et comporte quatre parties distinctes : une microburette à piston de mercure (7), une chambre noire (1) renfermant un porte-échantillon (3), une source de lumière et un viseur à tête goniométrique (12).

L'échantillon de polymère (4) à étudier est placé sur le porte-échantillon (3) dont la base est en teflon. Ce porte-échantillon est placé dans une cuve cylindrique de verre (2) contenant le même liquide que celui utilisé pour la mesure de l'angle de raccordement.

* *Un appareil calqué sur le nôtre est actuellement en fonctionnement au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.*

La cuve est rendue étanche par un couvercle, ce qui permet d'effectuer ces mesures sous atmosphère de vapeur saturante du liquide.

La chambre noire est munie de deux volets (5) permettant de régler l'entrée et la sortie de la lumière, de façon à obtenir l'image de la goutte sans reflets gênants.

La chambre est fixée sur une platine mobile capable d'effectuer trois mouvements : un mouvement de rotation autour d'un axe vertical, et deux mouvements de déplacement horizontaux, perpendiculaires l'un à l'autre. Ces trois degrés de liberté donnent la possibilité d'une part d'étudier plusieurs gouttes à la fois, et d'autre part, de mesurer le diamètre à la base de ces gouttes. La hauteur de la goutte est mesurée en déplaçant la lunette (13) à l'aide d'une vis (14).

La goutte est délivrée par une microburette à piston de mercure (7). La burette, qui contient 300 mm^3 est remplie par aspiration du liquide en amenant au zéro le piston (10) gradué en 1/2 mm^3.

L'image de la goutte, grossie 15 fois par le système optique (12) est observée à travers le viseur (16), monté sur un disque gradué (15) et muni d'un réticule (17). Ce dispositif permet la mesure directe de l'angle de raccordement. Connaissant le diamètre (d) et la hauteur (h) de la goutte on peut aussi calculer son angle de raccordement d'après la formule :

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{d}$$

Cette formule proposée par KOTIAKOV [71] permet de trouver la valeur de θ par une méthode indirecte.

Ces deux méthodes de mesures de l'angle de raccordement donnent des valeurs cohérentes à 1° près.

3. MESURE DIRECTE DE L'ADSOPTION DES IONS CALCIUM A L'INTERFACE PE/SOLUTION.

PRINCIPE

Le taux d'adsorption est mesuré au moyen de ^{45}Ca. Le radioélément ^{45}Ca est un émetteur de rayonnement β^- mou. Son énergie est égale à 0,254 Mev; l'extinction totale du rayonnement est atteinte pour 50 $mg/cm^2 Al$.

Le parcours du ^{45}Ca dans l'eau est égal à 650 μ [72]. Cette profondeur de pénétration est faible devant les dimensions des récipients, mais grande devant l'épaisseur de la couche étudiée, probablement de quelques dizaines d'ângströms au maximum.

A partir de la mesure de l'intensité de radiation du ^{45}Ca à l'interface PE/solution on peut déduire directement le nombre d'ions calcium adsorbés à cette interface. Le nombre d'ions calcium adsorbés est proportionnel à la densité superficielle des sites polaires de la région superficielle du polyéthylène.

CONDUITE DE LA MESURE

Des solutions aqueuses de $CaCl_2$ de concentrations différentes (les solutions ont été préparées par pesée) sont utilisées pour déterminer les isothermes d'adsorption.

La solution est versée dans un cristallisoir, C, de 25 cm^3 (fig. II.2), rempli jusqu'à l'affleurement. La solution est essuyée au moyen d'un disque de verre dépoli afin de débarrasser l a surface de toute impureté grasse, et une feuille circulaire de polyéthylène non-oxydé ou oxydé, P, est placée à la surface de la solution. Le cristallisoir est recouvert d'un cache en teflon, F, à fenêtre circulaire calibrée et placé sous un compteur cloche de type GEIGER, G. Les cristallisoirs sont disposés sur un plateau tournant dans une étuve permettant de travailler à température constante et en atmosphère de vapeur saturante.

Pour la mesure,la fenêtre du compteur G vient au contact du cache en teflon T assurant ainsi une géométrie bien définie et reproductible. La solution mise en place, le compteur détecte le rayonnement A_t émis à la fois par le film d'adsorption A_f et par le reste de la solution A_o (fig. II-3a). On constate que l'activité augmente en fonction du temps et on la mesure à l'équilibre.

La radioactivité A_o est mesurée pour chaque concentration $CaCl_2$ avec la feuille non-oxydée du polyéthylène et est soustraite de la valeur totale A_t.

Le facteur géométrique, caractéristique du dispositif de mesure, n'intervient pas dans ce cas, car il est le même pour la mesure de A_o et A_t.*

* *L'appauvrissement de la concentration, dû à la quantité de molécules adsorbées, est négligeable dans les conditions de l'expérience.*

Pour connaitre la quantité de molécules adsorbées sur une surface oxydée (densité superficielle) il est nécessaire de procéder à un étalonnage. On étale sur une surface plane solide, en l'occurence le fond d'un cristallisoir renversé, une quantité connue de solution $CaCl_2$ marquée au ^{45}Ca et d'activité spécifique connue. La solution est évaporée, la surface du cristallisoir séchée et recouverte par une feuille de polyéthylène. On mesure sa radioactivité toujours dans les mêmes conditions géométriques que pour la mesure de l'adsorption sur les feuilles oxydées à partir de solutions.

Si n est le nombre de molécules étalées sur une surface libre, S, la densité superficielle δ est donnée par $\delta = n/S$. On obtient une courbe de conversion (fig. II-3b) où l'activité mesurée est représentée en fonction de la densité superficielle. Au moyen de cette courbe on pourra convertir toute radioactivité mesurée sur les feuilles oxydées, A_f, en une densité superficielle correspondante des ions calcium adsorbés (molec/cm^2).

Cette technique élaborée au laboratoire [73] permet une mesure simple et directe de l'adsorption à l'interface solide-liquide ou liquide-air.

4. MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Le principe de cette mesure est dû à WILHELMY [74].

Le liquide à étudier (dans notre cas c'est un liquide de référence pour la mesure de l'angle de raccordement sur le polyéthylène) est placé dans un cristallisoir. La surface est soigneusement nettoyée avec un disque de verre dépoli. On mesure la tension superficielle à l'affleurement au moyen d'une lame de platine.

La lame est accrochée par un fil fin à un appareil (tensiomètre DOGNON et ABRIBAT*) qui fonctionne comme une balance de zéro et qui permet d'équilibrer, par une force d'origine mécanique, la force qui agit sur la lame quand on la remonte hors du liquide. La force à mesurer agit sur un ressort spirale et l'équilibre est rétabli au moyen d'un couple opposé au premier et réglable par un potentiomètre gradué directement en milligrammes. La force mesurée est égale au poids du liquide soulevé par le ménisque qui se raccorde à la lame, lui-même égal au produit de la tension superficielle par le périmètre de la lame. La tension superficielle se mesure en ergs/cm^2 ou - ce qui revient au même - en dynes/cm.

* *Modèle de série (PROLABO).*

5. OXYDATION

Les échantillons de films de polyéthylène sont plongés dans des mélanges fraîchement préparés, de différentes concentrations, d'acide sulfurique et de chlorate de potassium. La température du récipient (20°C) est maintenue constante en plaçant celui-ci dans un bain thermostaté. Différents temps d'immersion ont été employés. Les échantillons sont ensuite retirés, rincés plusieurs fois à l'eau distillée, séchés sous vide dans un dessicateur, puis utilisés pour les mesures d'angles de raccordement et d'adsorption.

Le pouvoir oxydant du mélange $KClO_3 + H_2SO_4$ est dû au dégagement d'oxygène dans la réaction

$$2KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2HCl + 3O_2$$

II.III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. EFFET DU VOLUME DE LA GOUTTE SUR LA VALEUR DE L'ANGLE DE RACCORDEMENT.

Pour étudier l'effet du volume de la goutte sur l'angle de raccordement qui est mesuré par la méthode de la goutte posée, des expériences ont été faites utilisant le polyéthylène purifié et non oxydé et divers liquides de référence.

Les angles de raccordement ont été mesurés à l'avancement et au recul en faisant varier le volume de la goutte de 5 mm^3 en 5 mm^3.

La fig. II-4 montre les résultats obtenus. On remarque que pour l'angle à l'avancement il y a un grand domaine de variation du volume de la goutte pour lequel la valeur de l'angle de raccordement est constante. Quand le volume devient important, l'action de la pesanteur n'est plus négligeable, il y a écrasement de la goutte et diminution de cet angle.

Au contraire, si on réduit le volume de la goutte posée en aspirant le liquide, l'angle de raccordement diminue.

Il convient de noter que ces résultats sont identiques à ceux obtenus récemment pas HERZBERG [75] qui a étudié la relation entre l'angle de raccordement et le volume de la goutte d'eau pour les systèmes : polyméthacrylate de méthyle, polyéthylène et couches monomoléculaires d'acide béhénique déposées sur du verre. Si la grosseur de la goutte était un des facteurs déterminants pour la valeur de l'angle de raccordement on devrait voir une variation régulière de θ tant que son volume change. Cependant on n'a pas observé de variation de l'angle de raccordement avec l'augmentation de la goutte (pour les valeurs de $V < 55$ mm^3). Il semble que la seule explication possible des variations au hasard de l'angle de raccordement observé est due à l'hystérésis qui est telle que pour un grand domaine de variation du volume de l'angle de raccordement obtenu à l'avancement est maximal, celui au recul est minimal.

A la suite des observations de ZISMAN [19] on considère que dans le cas de mesure de l'angle de raccordement à l'avancement, le solide peut être considéré comme pratiquement libre de la vapeur adsorbée et que cet angle correspond à l'angle de raccordement à l'équilibre. Le récent travail de HERZBERG [76] qui a mesuré les angles de raccordement à l'avancement et au

recul sur les mono-couches du dichlorodiméthylsilane ou chlorotriméthylsilane adsorbées sur des surfaces de verre, confirme aussi le fait que l'angle à l'avancement est une meilleure indication pour l'étude de la nature et de la densité des structures compactes des molécules à la surface.

Dans la suite de notre travail sur la mouillabilité nous avons utilisé un volume de goutte constant et égal à 25 mm^3 et mesuré tout particulièrement l'angle de raccordement à l'avancement.

2. EFFET DE LA DUREE DE L'OXYDATION ET DE LA CONCENTRATION DU $KClO_3$ DANS LE MELANGE OXYDANT SUR LA MOUILLABILITE DU POLYETHYLENE.

Sur la fig. II-5 on a représenté l'effet de la concentration du $KClO_3$ dans un mélange oxydant et de la durée du temps d'immersion dans ce mélange sur l'angle de raccordement à l'avancement. On voit que déjà un temps très court d'immersion du polyéthylène dans un mélange oxydant (10 secondes) provoque une brusque décroissance de la valeur de l'angle de raccordement, c'est-à-dire une augmentation de la mouillabilité. Cette valeur cependant reste constante pour différents temps d'immersion étudiés, ce qui montre que la création de sites polaires est une conséquence immédiate de l'attaque chimique.

Des résultats similaires ont été trouvé par TSUNODA [58] qui a étudié l'effet sur la mouillabilité du traitement par l'acide sulfurique de films de polystyrène ainsi que l'effet du traitement par un mélange acide sulfurique-acide chromique, sur les films de polyéthylène.

Sur la fig. II-6 nous montrons le changement de la tension critique de mouillage γ_c du polyéthylène dû à l'oxydation. La courbe 1 montre la variation de $\cos\theta$ en fonction de γ_c des liquides de référence pour le polyéthylène non-oxydé et la courbe 2 montre le même effet pour le polyéthylène traité au mélange contenant 9,09% (en poids) de $KClO_3$. La tension critique de mouillage a augmenté de 8 dynes/cm (de 31 dynes/cm pour le polyéthylène non-traité à 39 dynes/cm pour le polyéthylène oxydé) c'est-à-dire que l'adhésion du film est améliorée.

3. ETUDE DE L'ADSORPTION SUR LE POLYETHYLENE OXYDE. DOSAGE DES SITES POLAIRES.

La fig. II-7 présente des courbes d'adsorption des ions Ca^{++} par des échantillons à divers degrés d'oxydation. L'adsorption des ions Ca^{2+} par des films de polyéthylène traité au H_2SO_4 concentré seul est négligeable. Il ressort de ces isothermes d'adsorption qu'un palier, correspondant à une saturation des films par les ions Ca^{2+} se situe à partir d'une concentration du $CaCl_2$ en solution égale à 3.10^{-5}M.

Enfin à partir de ces isothermes nous avons calculé la densité des sites du polyéthylène en admettant qu'un ion calcium s'adsorbe sur un site.

Sur la fig. II-8 nous représentons la densité des sites polaires en fonction de la composition de mélange oxydant.

4. ETUDE DE LA MOUILLABILITE DE POLYETHYLENE PAR DES MELANGES D'IODURE DE METHYLENE/DECALINE ET PAR L'EAU.

Nous avons mesuré d'une part la tension superficielle de ces mélanges et d'autre part la mouillabilité du polyéthylène traité ou non-traité. Sur la fig. II-9 on représente la tension superficielle du mélange décaline-iodure de méthylène en fonction de la concentration de l'iodure de méthylène.

La forte adsorption des molécules de décaline à l'interface air-solution peut être déduite de la rapide baisse de la tension superficielle du mélange quand la concentration de la décaline augmente de 5 à 20%.

Les courbes du type ZISMAN [19] sont représentées sur la fig. II-10 pour le mélange iodure de méthylène-décaline au contact avec le polyéthylène oxydé. On remarque que la tension critique de mouillage γ_c pour le polyéthylène non-oxydé est égale à 32,75 dynes/cm. Nous considérons cette valeur comme la valeur intrinsèque γ_s^d du polyéthylène.

Cette valeur est plus élevée que celle rapportée par ZISMAN [19] pour des liquides polaires (γ_c = 31 dyn/cm) ainsi que pour d'autres liquides polaires que nous avons étudiés (fig. II-6). Cependant elle est moins élevée que la valeur rapportée par PETKE [77] résultant de son étude de la dépendance de la température sur les angles de raccordement de différents polymères (γ_c = 36,0 dyn/cm). Elle est en bon accord avec la valeur calculée présentée par WU [78] (γ_c = 32 dynes/cm.

Sur le tableau (II-1) sont regroupées les valeurs des angles de raccordement des gouttes des mélanges d'iodure de méthylène/décaline de concentrations différentes posées sur le polyéthylène non-oxydé et oxydé. Les résultats des mesures de l'angle de raccordement des gouttes d'eau posées sur nos échantillons sont inscrits dans le tableau (II-3).

III.IV. INTERPRETATION

1. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes de la fig. II-7 sont semblables aux isothermes de LANGMUIR [79] représentatives d'une adsorption monomoléculaire sur sites. On trouve ce type d'isothermes pour les surfaces homogènes lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées et que celles-ci n'occupent qu'un seul site.

La constante d'équilibre d'adsorption Ka est dans ce cas :

$$\frac{\delta}{C(N-\delta)} = Ka \qquad (II-1)$$

où C est la concentration du soluté dans la solution, N le nombre de sites superficiels accessibles à l'adsorption, δ le nombre de molécules adsorbées sur la surface.

$$\frac{C}{\delta} = \frac{1}{KaN} + \frac{C}{N} \qquad (II-2)$$

Lorsqu'on porte $\frac{C}{\delta}$ en fonction de C, on obtient une droite dont la pente est égale à $\frac{1}{N}$ et l'intersection à l'ordonnée pour C = 0 est égale à $\frac{1}{KaN}$. Cette représentation graphique permet donc de trouver la constante Ka.

La relation $\frac{C}{\delta}$ en fonction de C est représentée sur la fig. II-11 pour trois isothermes de la fig. II-7 correspondant aux mélanges oxydants contenant 1,98 ; 4,76 et 9,09% de $KClO_3$.

La valeur moyenne des constantes d'équilibre Ka correspondant à ces trois isothermes est égale à $(1,65 \pm 0,03).10^5$ litre/mol.

La vérification de la relation de LANGMUIR semble confirmer l'hypothèse faite pour tracer les courbes de la fig. II-7. D'autant plus que la distance entre deux groupes polaires C = O voisins est trop grande pour permettre la liaison d'un ion calcium sur plusieurs sites oxydés.

2. GRANDEURS DE MOUILLABILITE CALCULEES A PARTIR DE TENSIONS SUPERFICIELLES. ENERGIES LIBRES D'ADHESION DE DISPERSION ET ENERGIES LIBRES D'ADHESION POLAIRES .

Détermination de la valeur de γ_s^d et W_A^d - Les forces qui agissent à l'interface polyéthylène oxydé/eau ou polyéthylène oxydé/mélange iodure de méthylène-décaline proviennent, dans les deux cas, des forces de dispersion et des forces polaires. C'est pourquoi les diverses valeurs de γ_c correspondant à divers taux d'oxydation ne peuvent pas être assimilées uniquement au γ_s^d du polyéthylène. Dans ces conditions l'augmentation de γ_c avec le degré d'oxydation (fig. II-10) pourrait être imputée à l'accroissement de la contribution des interactions polaires γ_s^p à la γ_s totale, tandis que la contribution de γ_s^d resterait constante et égale au γ_s^d trouvé pour le polyéthylène non oxydé.

A partir de cette valeur de γ_s^d on peut déterminer les différents W_A^d à l'aide de (I-23).

Détermination des énergies libres d'adhésion polaires - En retranchant la contribution W_A^d due aux forces de dispersion de l'énergie totale W_A nous trouvons le terme d'interaction polaire $I_{s\ell}^p$ défini par la relation (I-26). Dans ce calcul nous ne prenons pas en considération la valeur explicite de π_{sv} et sa variation avec le taux d'oxydation. Cette approximation conduit à des valeurs trop élevées de $I_{s\ell}^p$.

Les contributions non-polaires W_A^d et polaires $I_{s\ell}^p$ à l'énergie totale d'adhésion des mélanges d'iodure de méthylène sur le polyéthylène oxydé ou non-oxydé sont regroupées dans les tableaux (II-1, II-2). Le tableau (II-1) contient les valeurs du travail d'adhésion pour les mêmes systèmes. La variation du travail d'adhésion mélange/polyéthylène avec le nombre de sites polaires sur ces surfaces est montrée sur la fig. II-12. En portant W_A en fonction de δ on obtient des droites pour les divers mélanges. On déduit des pentes une valeur moyenne égale à $0{,}19.10^{-14}$ erg/site.

Les valeurs du travail d'adhésion et de la contribution polaire à l'énergie d'adhésion $I^p_{s\ell}$ pour le système polyéthylène-eau sont reproduites dans le tableau (II-3).

La contribution polaire à l'énergie d'adhésion pour les surfaces de polyéthylène oxydées est beaucoup plus grande avec un liquide très polaire tel que l'eau qu'avec l'iodure de méthylène moins polaire. Pour le polyéthylène non oxydé (δ=0), la valeur de $I^p_{s\ell}$ est égale à 11,54 dynes/cm pour l'eau et à 3,51 dynes/cm pour l'iodure de méthylène pur. Dans ce cas, les seules interactions solide-liquide présentes proviennent des forces dipôle-dipôle induit. Quant aux mélanges décaline-iodure de méthylène et pour δ=0, les valeurs de $I^p_{s\ell}$ décroissent avec l'augmentation de la concentration de la décaline non polaire dans le mélange. Cette variation de $I^p_{s\ell}$ en fonction de la concentration du mélange peut être attribuée à une augmentation de la concentration des molécules d'iodure de méthylène dans la couche adsorbée à l'interface solide-liquide. La décaline ne change pas la nature chimique de l'interface. Par contre les molécules d'iodure de méthylène polaire augmentent le taux des groupes polaires à l'interface et y sont responsables de la formation de contacts dipôle-dipôle induit ou dipôle-dipôle pour le polyéthylène oxydé. Ce phénomène est analogue à l'augmentation de l'adhésion provoquée par l'oxydation du polyéthylène. On retrouve encore le rôle de forces d'interaction polaires.

Sur la fig. II-13 sont représentées les variations du travail d'adhésion de l'eau pure et de l'iodure de méthylène en fonction de la densité des sites à la surface du polyéthylène. L'amorce du palier de la courbe 1 indique que le travail d'adhésion de l'eau sur le polyéthylène oxydé approche une valeur limite. Pour les systèmes iodure de méthylène - polyéthylène et eau - polyéthylène les valeurs de la variation d'énergie libre d'adhésion pour un site déduites des pentes des droites sont respectivement égales à $0{,}26.10^{-14}$ et $1{,}4.10^{-14}$ erg/site.

3. MODELE DE MOUILLAGE D'UN SOLIDE REEL PAR UN LIQUIDE PUR.

Le modèle de mouillage d'une surface de polyéthylène non-oxydé et oxydé est représenté dans la fig. II-14.

On suppose qu'une surface de ce type est constituée de groupes CH_2 et C = O distribués au hasard et que la surface saturée comprend uniquement des groupes C = O.

Soit $N = \delta_{max}$ le nombre de groupes CH_2 par cm^2 ; δ , la densité superficielle des groupes C = O (mesurée par l'adsorption des ions ^{45}Ca) et ω l'aire moyenne occupée par un groupe CH_2 à la surface du polyéthylène ($\omega = 1/\delta_{max}$) et x la fraction de sites occupés par les groupes C = O, on écrit :

$$x = \frac{\delta}{\delta_{max}} = \delta\omega \qquad 0 \leq x \leq 1 \qquad \text{(II-3)}$$

Les énergies libres d'adhésion d'un liquide pur et d'une surface de polyéthylène pour divers degrés d'oxydation sont désignés comme suit :

$$W^\circ = \gamma_\ell(1 + \cos\theta^\circ) \text{ pour } x = 0 \qquad \text{(II-4)}$$
$$W = \gamma_\ell(1 + \cos\theta) \text{ pour } 0 \leq x \leq 1 \qquad \text{(II-5)}$$
$$W' = \gamma_\ell(1 + \cos\theta') \text{ pour } x = 1 \qquad \text{(II-6)}$$

W° et θ° sont respectivement l'énergie libre d'adhésion et l'angle de raccordement mesurés pour le polyéthylène non-oxydé; W' et θ' l'énergie libre d'adhésion et l'angle de raccordement pour une surface oxydée au maximum.

Pour une surface oxydée donnée, l'énergie libre d'adhésion (II-5) peut aussi être représentée par l'équation suivante :

$$W = W^\circ (1 - x) + W' x \qquad \text{(II-7)}$$

En combinant (II-7) et (II-3) on obtient pour une surface oxydée les équations suivantes pour le travail d'adhésion et pour le $\cos\theta$:

$$W = W^\circ + \frac{\delta}{\delta_{max}} (W' - W^\circ) \qquad \text{(II-8)}$$

$$\cos\theta = \cos\theta^\circ + \frac{\delta}{\delta_{max}} (\cos\theta' - \cos\theta^\circ) \qquad \text{(II-9)}$$

Les relations (II-8) et (II-9) sont néanmoins incomplètes. Les termes W et W° sont les résultats de mesures pour des surfaces réelles des échantillons tandis que le dernier terme des équations est relatif à une surface apparente Ω_{app} supposée égale à 1 cm^2. Donc, le dernier terme de ces équations doit être corrigé pour tenir compte de la surface réelle. Un facteur de rugosité $\phi = \frac{\Omega r}{\Omega_{app}}$, où Ωr est la surface réelle introduit cette correction. Au lieu de (II-8) et (II-9) on écrit :

$$W = W^\circ + \frac{\delta\omega}{\phi}(W' - W^\circ) \qquad \text{(II-10)}$$

et

$$\cos\theta = \cos\theta^\circ + \frac{\delta\omega}{\phi}(\cos\theta' - \cos\theta^\circ) \qquad \text{(II-11)}$$

Le facteur de rugosité ϕ peut être déduit à partir du point anguleux dans la courbe 1 de la fig. II-13. Au-delà de ce point le travail d'adhésion et l'angle de raccordement atteignent une valeur de saturation pour la surface du polymère; une oxydation plus poussée crée des groupes polaires internés.

Etant donné que $\delta_{sat} = \Omega r\ \delta_{max}$, on peut écrire :

$$\phi = \frac{\delta_{sat}}{\delta_{max}} \qquad \text{(II-12)}$$

Si on suppose que les chaînes hydrocarbonnées ont une orientation parallèle par rapport à la surface de polyéthylène, l'aire moyenne ω occupée par le groupe CH_2 (ou C=O) est égale à 5,9 $Å^2$ [14]. En utilisant la valeur expérimentale $\delta_{sat} = 21{,}0 \times 10^{14}$ sites/cm^2 déduite de la fig. II-13 et $\delta_{max} = 1/\omega = 16{,}8 \times 10^{14}$ sites/cm^2, on obtient : $\phi = 1{,}25$.

Cependant, si on suppose que les chaînes hydrocarbonnées ont une configuration perpendiculaire à la surface de l'échantillon, selon la même référence [14] l'aire moyenne ω occupée par groupe CH_3 est égale à 20 Å et $\delta_{max} = 1/\omega = 5{,}0 \times 10^{14}$ sites/cm^2. Le facteur de rugosité dans ce cas devient $\phi = 4{,}2$.

On obtient une droite lorsqu'on porte le travail d'adhésion de l'eau avec le polyéthylène oxydé, W, en fonction de $\delta\omega/\phi$ (fig. II-15). Cette relation est la même pour les deux valeurs de ϕ , car le terme ω/ϕ est indépendant de l'orientation des chaînes hydrocarbonnées par rapport à la surface de l'échantillon.

La pente de la droite est égale à $W - W^\circ$ et la valeur à l'intersection, avec l'axe des ordonnées, est égale à W°. Le travail d'adhésion W' correspondant à la surface du polyéthylène saturé en groupes C = O est égale à 94,1 erg/cm^2.

En substituant cette valeur dans (II-6) on obtient $\theta = 72°21'$. La valeur calculée du travail d'adhésion de l'eau et du polyéthylène non-oxydé, W°, est égale à 63 erg/cm^2; elle est en bon accord avec la valeur expérimentale de 64,9 erg/cm^2 (tableau II-3).

A partir de la fig. II-13 on obtient le coefficient $\Delta W/\Delta\delta$ pour l'eau et l'iodure de méthylène. Ce coefficient est respectivement égal à $1,5 \times 10^{-14}$ et $0,25 \times 10^{-14}$ ergs/site, ou encore converti en calories à 216 et 36 cal/mole-site. Il rend compte de l'augmentation de l'adhésion entre le polyéthylène et l'eau ou l'iodure de méthylène, entraînée par la création d'un site hydrophile à la surface du polymère.

4. GRANDEURS DE MOUILLABILITE CALCULEES A PARTIR DES INTERACTIONS POLAIRES.

La grandeur calculée est la contribution polaire à l'énergie libre d'adhésion. Cette contribution a deux origines : les forces d'interaction dipôle-dipôle induit pour les liquides polaires et le polyéthylène non-oxydé, et les forces d'interaction entre les dipôles permanents appartenant aux liquides polaires d'une part et aux sites oxydés d'autre part. La contribution des forces d'interaction dipôle-dipôle induit est calculée compte tenu de (I-19). Celle de l'interaction entre les dipoles permanents est calculée à partir de (I-21).

Dans le tableau (II-4) sont reproduites les valeurs utilisées pour calculer ces interactions.

Pour la valeur du moment dipolaire du groupe C=O, nous avons utilisé la valeur moyenne des moments dipolaires des cétones aliphatiques liquides. Les moments dipolaires de ces cétones en fonction de la longueur de la chaîne alkyle sont représentés dans la fig.II-16.

CALCUL DES DISTANCES, a, ET DES ENERGIES D'INTERACTION. Pour calculer les distances, a, entre les centres des dipôles, nous avons conçu des modèles moléculaires, en utilisant les valeurs de rayons atomiques et extérieurs de VAN DER WAALS. Le tableau (II-5) contient les valeurs de ces rayons pour les différents atomes qui constituent les molécules et les groupes d'atomes étudiés. Les modèles de molécules d'eau, d'iodure de méthylène et des groupes de CH_2 et C=O sont représentés par les fig. II-17, II-18. On a supposé que le centre des dipôles, O, est situé à la moitié de la distance entre le centre des atomes. On a supposé également que l'atome hydrogène de la molécule d'iodure de méthylène est orienté vers le groupe C=O (voir fig. II-17) et que la molécule d'eau dispose de deux orientations possibles vers l'interface (voir fig. II-17). On définit une distance, d, entre le centre du dipôle et sa limite interfaciale, que l'on calcule compte tenu de l'orientation du dipôle. Les distances a_1, a_2, a_3 et a_4 entre les centres O des dipôles permanents ou induits (dans le cas des groupes non polaires) sont égales à la somme des valeurs, d, correspondantes.

On trouve dans le tableau (II-6) les valeurs de distances intermoléculaires, a, pour le système étudié et les énergies calculées pour chaque paire de contacts. Les énergies dipôle-dipôle induit pour le polyéthylène non-oxydé et les liquides utilisés sont très faibles et négligeables par rapport aux interactions dipôle-dipôle.

5. COMPARAISON ENTRE LES VALEURS CALCULEES ET MESUREES.

Les valeurs calculées pour les interactions dipôle-dipôle multipliées par la densité superficielle (δ) des sites polaires sont comparées aux valeurs expérimentales de I_s^p pour les surfaces oxydées.

Le rapport des pentes de deux droites de la fig. II-13 est en fait égal au rapport des accroissements des énergies d'interaction eau/polyéthylène et iodure de méthylène/polyéthylène lors de l'oxydation. Compte tenu des contributions polaires à ces énergies, ce rapport s'écrit :

$$\frac{(W'-W^o)_{H_2O}}{(W'-W^o)_{CH_2I_2}} = \frac{\dfrac{2\mu_{H_2O}\mu_{C=O}}{a_1^3} + \dfrac{2\alpha_{H_2O}(\mu_{C=O})^2}{a_1^6} - \dfrac{2\alpha_{CH_2}(\mu_{H_2O})^2}{a_3^6}}{\dfrac{2\mu_{CH_2I_2}\mu_{C=O}}{a_2^3} + \dfrac{2\alpha_{CH_2I_2}(\mu_{C=O})^2}{a_2^6} - \dfrac{2\alpha_{CH_2}(\mu_{CH_2I_2})^2}{a_4^6}} \quad \text{(II-13)}$$

où W^o est l'énergie libre d'adhésion du polyéthylène non-oxydé

W' est l'énergie libre d'adhésion du polyéthylène oxydé au maximum

Le premier terme des sommes représente ε_{dd}, les second et troisième termes des sommes représentent ε_{did} entre les groupes ou dipôles indiqués.

Le rapport expérimental des pentes des droites de la fig. II-13 est égal à 5,62; la valeur calculée correspondante est égale à 3,39. Il faut noter qu'une erreur de 0,3 Å dans l'estimation des distances intermoléculaires, a, entre les centres de dipôles introduit une déviation considérable (30%) entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des pentes. On notera également que les énergies dipôle-dipôle induit et dipôle-dipôle sont évaluées en admettant que la constante diélectrique est égale à 1 (constante diélectrique du vide).

La sous-estimation de la constante diélectrique et des distances intermoléculaires, a, peut introduire d'importantes erreurs dans le calcul des énergies d'interaction dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit, ce qui peut expliquer partiellement que les énergies obtenues par le calcul pour l'unité de surface sont supérieures aux valeurs expérimentales.

Il est intéressant aussi d'ajouter que si on utilise l'équation de KEESOM [10] pour calculer l'énergie moyenne d'interaction entre deux dipôles permanents (donc en tenant compte de l'orientation possible des molécules dans toutes les directions) $\varepsilon_{dd} = 2\mu_1^2\mu_2^2/3KTa^6$, on trouve la même valeur que par l'équation que nous avons utilisée.

Pour obtenir les valeurs absolues de W', par analogie avec la relation (I-17) on multiplie la valeur calculée ε_{dd} pour une paire de dipôles par la densité des sites C=O réellement externes soit δ_{max}/ϕ et en admettant que chaque CH_2 est transformé en C=O. Cette énergie est égale à :

$(22,57.10^{-14}$erg/site x $16,8.10^{14}$sites/cm$^2)/1,25 = 303$ erg/cm^2

pour le système eau-polyéthylène et :

$(5,37.10^{-14}$erg/site x $16,8.10^{14}$sites/cm$^2)/1,25 = 72,16$ erg/cm^2

pour le système iodure de méthylène-polyéthylène pour une orientation des chaînes hydrocarbonées parallèle à la surface de polyéthylène qui correspond à une densité de C=O externes élevée.

En considérant des chaînes hydrocarbonées perpendiculaires à la surface du polyéthylène et, en admettant que les rayons de VAN DER WAALS des groupes CH_3 et CH_2 pour la configuration dans la fig. II-18sont égaux, on obtient les résultats suivants :

$(22,57.10^{-14}$erg/site x $5,0.10^{14}$sites/cm$^2)/4,2 = 26,9$ erg/cm^2

pour l'eau et polyéthylène oxydé et :

$(5,37.10^{-14}$erg/site x $5,0.10^{14}$sites/cm$^2)/4,2 = 6,4$ erg/cm^2

pour l'iodure de méthylène et polyéthylène oxydé.

Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues pour les contributions polaires à l'énergie libre d'adhésion qui est égale à 27,4 erg/cm^2 pour le système eau-polyéthylène oxydé et égale à 4,8 erg/cm^2 pour le système iodure de méthylène - polyéthylène oxydé.

La contribution polaire au travail d'adhésion de l'eau et de l'iodure de méthylène avec le polyéthylène non-oxydé provient des interactions dipôle-dipôle induit et est égale à $I^p_{s\ell}$ pour 1 cm^2 (voir tableaux II-3, II-1).

Pour calculer ces contributions on multiplie les énergies ε_{did} (tableau II-6) par δ_{max}, en omettant le facteur de rugosité. En effet, comme il a été montré par l'étude récente au microscope électronique des polypropylènes traités avec des solutions d'acide chromique - acide phosphorique [80], la structure initialement uniforme des films de polymère devient poreuse durant le traitement. L'examen de nos échantillons de polyéthylène non-oxydé (voir la fig. III-2) montrent que leurs surfaces sont apparemment lisses.

Dans ces conditions et si l'on admet que l'orientation des chaînes hydocarbonées est parallèle à la surface du polyéthylène non-oxydé/eau, on obtient une énergie libre d'adhésion :

$$(0{,}46.10^{-14}\text{erg/site} \times 16{,}8.10^{14}\text{sites/cm}^2) = 7{,}72\ \text{erg/cm}^2$$

et pour le polyéthylène non-oxydé/CH_2I_2:

$$(0{,}029.10^{-14}\text{erg/site} \times 16{,}8.10^{14}\text{sites/cm}^2) = 0{,}49\ \text{erg/cm}^2$$

Si on refait le calcul dans le cas d'une orientation perpendiculaire des chaînes hydrocarbonées on a :

$$(046.10^{-14}\text{erg/site} \times 5{,}0.10^{14}\text{site/cm}^2) = 2{,}30\ \text{erg/cm}^2$$

pour le polyéthylène non-oxydé/eau, et pour le polyéthylène non-oxydé/CH_2I_2

$$(0{,}029.10^{-14}\text{erg/site} \times 5{,}0.10^{14}\text{sites/cm}^2) = 0{,}15\ \text{erg/cm}^2$$

Dans les deux cas l'accord de ces valeurs calculées avec celles expérimentales de $I^p_{s\ell}$ n'est pas satisfaisant. Les valeurs $I^p_{s\ell}$ pour le système polyéthylène non-oxydé/eau et polyéthylène non-oxydé/iodure de méthylène étant respectivement égales à 11,54 erg/cm^2 et 3,51 erg/cm^2. Il faut noter cependant que l'on a considéré le polyéthylène non-oxydé comme étant exempt de groupes polaires. Cette hypothèse repose sur le fait que nous n'avons pas mis en évidence aucune adsorption d'ions calcium à la surface de polyéthylène non-oxydé. D'autre part, compte tenu de la sensibilité de notre mesure de l'adsorption de ces ions (6.10^{12}sites/cm^2) un calcul d'erreur montre que l'écart entre les valeurs de $I^p_{s\ell}$ calculées et mesurées, pourrait être imputé à la présence de quelques rares sites polaires à la surface du polyéthylène non-oxydé.

II.V. C O N C L U S I O N

Nous avons mis en évidence une variation linéaire de la mouillabilité du polyéthylène avec l'eau et l'iodure de méthylène exprimée par le cosinus de l'angle de raccordement en fonction de la composition chimique de sa surface que nous déterminons en étudiant l'adsorption des ions radioactifs ^{45}Ca.

Nous avons démontré que cette relation est exacte jusqu'au recouvrement complet de la surface par les sites hydrophiles. L'oxydation crée aussi des sites polaires internes près de la surface, qui n'influencent pas la mouillabilité, laquelle dépend uniquement de la composition de la première couche superficielle du solide.

Pour mesurer la contribution des forces de dispersion on doit opérer avec des liquides non polaires de tensions superficielles élevées. Nous proposons d'utiliser des mélanges iodure de méthylène-décaline très peu polaires, qui présentent une gamme étendue de tensions superficielles.

On déduit l'énergie libre de dispersion W_A^d en admettant que celle-ci ne varie pratiquement pas avec le taux d'oxydation malgré une faible augmentation de la tension superficielle critique de mouillage γ_c.

A partir de la variation de l'énergie libre d'adhésion, on déduit par soustraction de W_A^d la contribution des forces d'interaction polaires $I_{s\ell}^p$. Cette contribution augmente linéairement avec le taux d'oxydation du polymère.

On propose un modèle de mouillage de la surface solide, par des liquides purs et des expressions rendant compte de la relation entre l'énergie libre d'adhésion et le taux des sites polaires.

Nous avons calculé les énergies libres d'adhésion à partir des interactions moléculaires dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit pour des liquides purs et le polyéthylène oxydé ou non-oxydé. Les résultats obtenus ont été comparés aux résultats expérimentaux. Bien que l'accord entre des deux séries de résultats ne soit pas tout à fait satisfaisant,l'interprétation proposée permet néanmoins de rendre compte semi-quantitativement du phénomène étudié. En l'absence de données plus précises sur la morphologie du polyéthylène oxydé ou non-oxydé et sur les dimensions moléculaires des différents groupes en contact, il ne nous a pas été possible d'améliorer nos calculs.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DU POLYETHYLE GREFFE A L'ACIDE MALEIQUE

III.I. INTRODUCTION

Le but de cette étude était de greffer un monomère hydrophile à la surface des films de polyéthylène pour modifier sa mouillabilité. A cette fin, nous nous sommes proposés de greffer de l'anhydride maléique et nous avons choisi la méthode de GARARA et POREJKO [85].

Pour le greffage dans la masse de différents monomères sur le polyéthylène on étudie l'effet de la température, de la concentration du monomère et des conditions d'amorçage du greffage. On détermine le taux de monomère greffé soit en mesurant l'augmentation du poids de l'échantillon soit par titrage des groupes fonctionnels greffés.

Notre étude portant sur des propriétés de surface, il était important d'arrêter le processus de polymérisation à son début pour obtenir de très faibles taux de greffage superficiel. Le dosage de si faibles taux ne peut pas se faire par les méthodes microanalytiques habituelles; nous avons donc mis au point une méthode permettant ce dosage à l'aide d'éléments radioactifs (^{45}Ca par exemple).

Les surfaces greffées des films de polyéthylène portant des groupes fonctionnels tels que les groupes COO^- peuvent être considérés comme des échangeurs d'ions. Ce système est plus hétérogène que les membranes échangeuses d'ions homogènes fabriquées à partir d'un polymère ou d'un copolymère seul mais plus homogène que les membranes dites hétérogènes contenant des filaments inertes servant de renfort [86].

L'échange d'ions, pour les échangeurs d'ions tridimensionnels tels que les résines réticulées de polyélectrolytes, les échangeurs minéraux comme les zéolites ou les polymères ayant un très fort taux de gr ffage de monomères à groupes fonctionnels, est accompagné de phénomènes secondaires : la sorption d'électrolyte et le gonflement de l'échangeur. Le taux de gonflement et la réticulation de l'échangeur pourraient influencer d'une manière considérable l'équilibre d'échange d'ions et sa sélectivité [87,88].

Afin d'éliminer ces difficultés et pour nous rapprocher du modèle des échangeurs d'ions bidimensionnels, notre étude a été effectuée sur des

films de polyéthylène ayant un très faible taux de greffage. Cette étude se situe dans le cadre des travaux effectués au laboratoire avec des échangeurs d'ions bidimensionnels constitués soit par un film monomoléculaire d'adsorption, soit par un film monomoléculaire d'étalement à partir de savons cationiques [73]. Elle peut être utile pour comprendre le comportement de membranes extrêmement minces ou de membranes macroscopiques possédant des "barrières" superficielles.

III.II. GREFFAGE D'ANHYDRIDE MALEIQUE SUR LE POLYETHYLENE

Contrairement à ce que l'on a pensé, l'anhydride maléique a pu être homopolymérisé [89,90]. Il semble qu'un empêchement stérique constituait l'obstacle le plus important à la polymérisation.

LANG et coll. [89] et JOSHI [90] ont montré les conditions dans lesquelles cette homopolymérisation pouvait être effectuée. Le travail de LANG a particulièrement démontré que cette polymérisation était possible quand le monomère est fondu ou en solution et quand la réaction est amorcée par le rayonnement gamma ou par des générateurs de radicaux libres.

LANG a trouvé que la polymérisation de l'anhydride maléique augmente rapidement lorsque le monomère est dissout dans l'anhydride acétique. Il a séparé un polyanhydride maléique ayant un poids moléculaire de 23.100 et de $\overline{DP}$ = 199, et a déterminé les différentes propriétés chimiques de ce produit.

GABARA[85, 91-93], dans la série des travaux, utilisant les conditions favorables trouvées par LANG pour la polymérisation d'anhydride maléique, a réussi à greffer l'anhydride maléique sur des films de polyéthylène par processus radicalaire [85] et avec l'amorceur cationique $SnCl_4.5\ H_2O$ [92]. On obtient un taux de greffage très élevé [93] par irradiation au rayonnement γ du ^{60}Co de polyéthylène immergé dans une solution d'anhydride maléique dans l'acétone ou par l'action de l'anhydride maléique fondu à la température de 120°C sur du polyéthylène préirradié.

L'étude systématique du mécanisme de greffage du polyéthylène en solution d'anhydride maléique/ anhydride acétique, en présence de générateurs de radicaux libres (peroxyde de benzoyle et azobisisobutyronitrile) et en présence d'air ou d'azote, a montré que les macroradicaux de

polyéthylène sont formés par la décomposition des groupes peroxyde qui résultent de l'oxydation du polyéthylène. On observe que les groupes peroxyde préformés sur le polyéthylène n'interviennent pas lors du greffage. De plus, si on porte le taux de greffage en fonction du temps de préchauffage du système, la courbe obtenue présente un maximum. On conclut que les chaînes latérales sont formées par la recombinaison des macroradicaux de polyéthylène et de poly (anhydride maléique).

Le même mécanisme a été suggéré pour le greffage de l'anhydride maléique sur le polyéthylène en présence d'initiateurs ioniques (92).

1. CONDITIONS EXPERIMENTALES DU GREFFAGE

Echantillons de polyéthylène. Les expériences ont été effectuées avec des films de polyéthylène de basse densité Cryovac L Film, identiques à ceux que nous avons utilisés pour l'étude de l'oxydation.

Le film, d'une épaisseur initiale de 19µ, a été chauffé dans une étuve à 90°C, qui est la température de la réaction de greffage. L'échantillon rétrécit et son épaisseur augmente jusqu'à 28-30µ.

Les échantillons circulaires, d'un diamètre de 9 cm^2, sont découpés dans le polyéthylène ainsi traité à l'aide d'un emporte-pièce et rincés au tétrachlorure de carbone pendant 15 minutes. Puis on a procédé à l'extraction des plastifiants et des antioxydants en les traitant avec de l'acétone bouillante dans un Soxhlet. Après 15 heures d'extraction, les échantillons ont été séchés sous vide à température ambiante. Ils présentaient alors une valeur reproductible de l'angle de raccordement.

Réactifs utilisés.

L'anhydride maléique (Rhône Poulenc AR) et l'anhydride acétique (Rhône Poulenc AR) ont été utilisés sans purification.

Le peroxyde de benzoyle (Merck AR) était séché sous vide et conservé en flacon parfaitement étanche.

L'acétone et le tétrachlorure de carbone (Merck AR) ont été tous les deux utilisés sans purification.

Conduite des expériences.

La réaction de greffage était conduite dans un bain thermostaté à la température de 90 ± 0,1°C. Un support de 24 tubes était placé dans le bain.

Les tubes rodés bouchés, renfermant chacun une feuille de polyéthylène, 15cm^3 d'une solution d'anhydride maléique dans l'anhydride acétique (concentration 30%) et 0,2 g/100 g de solution de peroxyde de benzoyle, étaient placés dans le support. La solution d'anhydride maléique dans l'anhydride acétique avec du peroxyde de benzoyle a été préparée juste avant le greffage. La réaction durait soit 4 heures, soit 2 heures 1/4. A la fin de la réaction de greffage, les films ont été retirés du milieu réactionnel et extraits plusieurs fois avec de l'acétone bouillante pendant 5 heures pour enlever tout excès de monomère.

Les films ont été ensuite hydrolysés dans l'eau à 90°C pendant plusieurs heures et extraits encore une fois pendant 5 heures avec de l'acétone bouillante. Finalement, les films ont été séchés sous vide jusqu'à ce qu'ils gardent un poids constant.

2. CARACTERISATION DU POLYETHYLENE GREFFE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE ET PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

On a relevé les spectres IR d'échantillons de polyéthylène non greffé (témoin) et d'échantillons ayant subi un greffage pendant 4 heures à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer à double faisceau, modèle 457, muni du dispositif FMIR (Frustate Multiple Internal Reflectance) permettant de mesurer la réflexion totale atténuée. La réflexion se fait sur un dioptre formé par l'échantillon et un cristal d'indice élevé (KRS-5). Cette technique convient pour l'étude de couches très minces et d'échantillons ayant une surface rugueuse.

Le film du polyéthylène témoin a été maintenu dans la solution anhydride maléique/ anhydride acétique en l'absence de peroxyde de benzoyle, pendant 4 heures à la température de 90°C.

Sur la fig. III-1 nous présentons les spectres d'échantillon témoin du polyéthylène (1) ainsi que d'échantillons de polyéthylène greffé (2) qui a été hydrolysé dans l'eau bouillante pendant plusieurs heures.

Le spectre du polyéthylène greffé possède une bande très forte à 1707 cm^{-1} correspondant au groupe -C=O dans -COOH. En même temps, nous constatons une disparition des bandes à 1780, 1860 et 918 cm^{-1}. Une large bande vers 1220 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de liaisons C=O,ne disparait pas après hydrolyse.

Pour vérifier que la bande à 1707 cm^{-1}dans le spectre du polymère greffé n'était pas due à des traces de monomère, nous avons relevé le spectre

du même film greffé après extraction prolongée dans l'acétone bouillante qui dissout très facilement l'anhydride maléique. Il n'y avait pas de modification dans le spectre IR, après extraction. Pareillement, l'action à chaud de l'aniline sur le polyéthylène greffé non hydrolysé fait apparaître une bande caractéristique de la fonction amide et fait disparaître les bandes à 1780cm^{-1} et 1860 cm^{-1}.

L'examen des échantillons par microscopie électronique a été fait à l'aide d'un microscope du type JEM5Y. Nous avons examiné les surfaces de films de polyéthylène non greffé (témoin) immergé pendant 2 heures 1/4 dans la solution anhydride maléique/anhydride acétique, en l'absence de peroxyde de benzoyle, ainsi que de films ayant subi un greffage pendant 2 heures 1/4.

Pour faire les micrographies, on a utilisé la technique de double réplique. Une première empreinte a été prise avec un film d'acétylcellulose gonflé d'acétone. Après évaporation du solvant une empreinte ombrée de ce film a été préparée par évaporation simultanée de carbone et de platine. La surface du polyéthylène témoin est assez lisse et uniforme (fig. III-2). L'acide maléique greffé se manifeste par l'apparition, sur un fond de polyéthylène, de pustules en grappes, recouvertes d'un voile, ayant un diamètre de 600-700 Å (fig. III-3).

III.III. ECHANGE Ca^{++}/M^{+} SUR DES FILMS DE POLYETHYLENE GREFFE (M^{+} = Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Cs^{+}, NH_4^{+}, $(CH_3)_4N^{+}$, $(C_2H_5)_4N^{+}$)

1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

PRODUITS UTILISES

Calcium radioactif. Le ^{45}Ca était fourni sous forme de $CaCl_2$ par le Commissariat à l'Energie Nucléaire, Saclay. L'activité spécifique était amenée à la valeur de 0,9 mli/g par dilution isotopique avec le $CaCl_2$ non actif.

Solutions tampons. Les solutions tampons ont été préparées à partir de sel phosphate MH_2PO_4 et de la base correspondante MOH dissoute dans l'eau tridistillée pour M^{+} = Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Cs^{+}, NH_4^{+}. Pour M^{+} = $(CH_3)_4N^{+}$ et $(C_2H_5)_4N^{+}$, ces cations ont été ajoutés sous forme de chlorure à des solutions tampons préparées à partir de NaH_2PO_4 et NaOH. Tous ces produits étaient d'origine Merck. Elles ont été purifiées par "moussage" avec l'azote et leur pH contrôlé avant et après les avoir mélangées avec $CaCl_2$.

TECHNIQUES DE MESURE

Les films circulaires de polyéthylène greffé et hydrolysé ont été placés à la surface des solutions tampons contenant des ions $^{45}Ca^{++}$ à des concentrations variables et l'adsorption de ces ions sur l'interface solide/solution a été mesurée avec le même dispositif que celui utilisé pour l'étude du polyéthylène oxydé (fig. II-2).

Pour déterminer les isothermes d'adsorption, les mêmes échantillons ont été successivement équilibrés avec des solutions tampons de concentrations croissantes en Ca^{++}.

La concentration en $H_2PO_4^-$ égale à $3,3.10^{-3}$M a été maintenue constante pendant toutes les expériences pour ne pas dépasser le produit de solubilité du sel de calcium ($L_{CaHPO_4} = 10^{-6,25}$) lorsque la concentration de ce dernier est égale à $4,5.10^{-4}$M.

Pour tester la réversibilité de l'adsorption on a effectué un retour sur la solution la plus diluée des films ayant adsorbé les ions de calcium à partir de la solution de concentration la plus élevée.

Dans cette technique de mesure, on utilise toujours les mêmes films pour tout le cycle adsorption - désorption; elle nous a permis de réduire l'erreur résultant de l'hétérogénéité du greffage. Dans toutes les mesures d'adsorption on a tenu compte d'une valeur moyenne de cinq lectures. L'ensemble des mesures a été effectué à une température voisine de 23°C.

Nos résultats sont exprimés sous la forme $\delta = f(c)$ ou $\Phi = f(c)$ où δ est la densité des ions calcium adsorbés sur les films de polyéthylène greffé, Φ la fraction de la quantité maximale d'adsorption mesurée à pH = 12 et, c, la concentration de calcium libre en solution.

Les isothermes d'adsorption que nous présentons sont obtenus pour les échantillons greffés pendant 4 h. et 2 h. 1/4. Les échantillons greffés pendant 2 h. n'adsorbent pas les ions calcium, ce qui montre que la réaction de greffage dans ces conditions a une certaine période d'induction.

Il faut ajouter que le greffage est hétérogène et que le taux de greffage obtenu varie autour d'une valeur moyenne τ_m. Si on porte $n\tau$ (fig. III-4) le nombre d'échantillons dont le taux est τ en fonction de τ, on obtient une courbe de forme gaussienne, présentant un maximum pour τ_m. Nous avons alors éliminé les échantillons dont le taux s'éloigne de plus de 15% de τ_m.

EVALUATION DE CONCENTRATIONS DES IONS CALCIUM LIBRES

Les concentrations en ions calcium des solutions tampons initiales ne correspondent pas aux concentrations finales à l'équilibre avec les échantillons greffés.

La présence en solution des ions phosphates qui complexent les ions Ca^{++}, entraîne la diminution de la concentration de ces ions pour l'adsorption. De plus, le taux de greffage est tel qu'un grand nombre d'ions s'adsorbe, ce qui fait baisser la concentration initiale.

L'appauvrissement de la solution en ions calcium est calculée en tenant compte du volume des récipients et de la surface moyenne de l'échantillon du polyéthylène.

A titre d'exemple, nous présentons ici le mode de calcul pour la concentration initiale 10^{-6}M par litre. Pour cette concentration il y a $1,37.10^{16}$ molécules dans le cristallisoir. Pour cette même concentration, l'adsorption sur la surface totale greffée de notre échantillon est de $0,4.10^{16}$ molécules. Cette valeur est déduite de la valeur initiale de la concentration et l'on trouve la concentration en calcium après appauvrissement. Chaque fois que nous transférons notre échantillon sur un autre support liquide contenant des ions calcium de concentration différente on effectue cette correction d'appauvrissement.

A cet appauvrissement s'ajoute l'effet de la complexation avec les ions phosphates, calculé d'après les abaques théoriques (voir Annexe I).

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

LES ISOTHERMES D'ECHANGE CALCIUM/SODIUM

a) Films greffés pendant 4 heures. La réaction d'échange progresse assez lentement et l'équilibre est atteint après 13 heures. La courbe de la fig. III-5 représente la cinétique de cet échange; nos mesures ont été faites après 18 ou 20 heures.

Les variations de la concentration superficielle des ions calcium en fonction de la concentration en calcium libre dans la solution sont présentées sur la fig. III-6 pour un pH et une concentration en sodium constants. L'isotherme d'échange à pH = 7,5 présente une transition pour 50% de substitution calculée par rapport au palier qui se situe à $C_{CaCl_2} = 1,5.10^{-5}$M.

Elle correspond probablement à une neutralisation totale des sites COOH dissociés du polymère greffé qui passe d'une manière discontinue d'un rapport 1Ca/4COOH à un rapport 1Ca/2COOH. Cette transition n'apparaît pas sur les isothermes obtenus à pH = 6.

Nous avons aussi examiné la réversibilité de cette adsorption. Le point marqué (a) correspond au taux d'adsorption d'ions calcium lorsque l'on fait passer l'échantillon de la surface d'une solution de concentration $1,67.10^{-4}$M à la surface d'une solution de concentration $1,18.10^{-5}$M. Il semble que le phénomène d'échange soit réversible.

La fig. III-7 représente l'effet du pH sur l'adsorption des ions Ca^{++} en présence des ions Na^{+}. Il semble que vers pH = 12 tous les groupes COOH sont dissociés. On voit aussi que le degré d'ionisation est d'environ 80% à pH = 7,5 et 50% à pH = 6.

L'effet de l'augmentation de la force ionique dans la solution support sur l'échange est représenté sur la fig. III-8 où on a porté, en fonction de la concentration du sel, le déplacement des ions Ca^{++} par les ions Na^{+} à des pH différents. Pour chaque pH on a trouvé une concentration critique des ions Na^{+} au-dessus de laquelle cette compétition devenait effective.

b) Films greffés pendant 2 h.1/4. Les isothermes d'adsorption des ions calcium (en présence d'ions sodium) par les films du polyéthylène greffé sont représentés sur la fig. III-9.

Les deux courbes correspondent aux expériences faites à pH = 7,5 et à différentes forces ioniques obtenues avec différentes concentrations d'ions sodium. Le nombre total des sites greffés est d'environ 20 fois inférieur à celui des feuilles greffées pendant 4 heures.

On peut remarquer aussi que la diminution du taux de greffage entraîne la disparition de la zone de transition brusque observée sur la fig. III-6 à pH = 7,5. Ce fait semble lié à un changement des distances entre les chaînes de poly (acide maléiquequi pourrait provoquer une autre configuration des chaînes greffées conduisant à un processus de fixation des ions Ca^{++} plus régulière.

Sur la fig. III-10 nous représentons le déplacement, par les ions Na^{+}, des ions Ca^{++} adsorbés à deux concentrations de calcium en solution. Nous remarquons sur ces courbes une concentration seuil des ions sodium à partir de laquelle ce déplacement a lieu.

Enfin, sur la fig. III-11, nous présentons l'étude de la cinétique d'auto-échange isotopique des ions calcium en présence d'ions sodium. Cet échange s'effectue assez vite et l'équilibre est atteint après 4-5 heures.

EFFET DE LA TAILLE DES CATIONS SUR LA SPECIFICITE DE L'ECHANGE AVEC LES IONS CALCIUM

Sur la fig. III-12 nous montrons l'effet de la taille des cations minéraux tels que Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, NH_4^+ et aussi des cations organiques tétraméthyl et tétraéthylammonium sur la spécificité de l'échange avec les ions Ca^{++} par les films greffés (2 h.1/4 de greffage).

Malgré la différence des dimensions entre les ions alcalins, l'échange ne présente pas de spécificité. Les valeurs des rayons de ces ions dans l'état non hydraté sont par ordre : $Li < Na < K < NH_4 < Cs$ [94]. La séquence des dimensions de ces mêmes ions hydratés est inversée $Cs < NH_4 < K < Na < Li$ [94] Il semble aussi que l'hydratation de ces cations, qui est très probable surtout dans le milieu alcalin (pH = 7,5) dans lequel nous travaillons, ne joue pas sur l'échange. Seul l'ion NH_4 semble être plus compétitif que les ions alcalins (il y a moins d'adsorption de calcium).

Par contre les gros ions organiques déplacent le calcium moins facilement. On voit que dans ce cas le déplacement diminue avec la taille des ions : il est moins important pour $(C_2H_5)_4N^+$ que pour $(CH_3)_4N^+$.

PRECISION DES RESULTATS

Les solutions tampons ont été faites par pesée et l'erreur théorique sur leur concentrations initiales est dans tous les cas négligeable. L'erreur sur l'abaissement de concentration dû à la complexation ne peut être que très faible et il est difficile de l'estimer.

La seule erreur importante sur les concentrations peut résulter de l'appréciation du volume des cristallisoirs et la surface des échantillons dont dépend le calcul de l'appauvrissement de la solution en ions Ca^{++}. Nous estimons que cette erreur ne dépasse pas 5% et ce sera aussi l'erreur totale pour les concentrations de nos solutions.

Aux faibles concentrations, la validité de nos mesures est limitée par des comptages. Celle-ci se décompose en deux : une erreur statistique ($\sqrt{2N}$ pour N coups comptés) qui peut, en théorie, être réduite à un terme négligeable devant N quand on augmente le temps de comptage, et une erreur

due au "bruit de fond" et à la "contamination" des appareils de mesure qui détermine le seuil inférieur de la mesure. Cette limite se situe, dans notre cas, en moyenne, à quelques centaines de coups par minute ce qui correspond à l'adsorption à partir d'une solution de concentration de l'ordre de 5.10^{-7}M en $CaCl_2$.

La seule possibilité de pouvoir travailler avec notre matériel à des concentrations inférieures à 5.10^{-7}M aurait été de pouvoir utiliser un produit avec une activité spécifique plus élevée, ou de diminuer le taux de greffage. Cependant l'augmentation de l'activité spécifique est extrêmement gênante, car l'adsorption correspondant aux concentrations plus élevées donne un comptage qui dépasse la possibilité de mesure pour le compteur. La diminution du taux de greffage est difficile du point de vue du processus de greffage (la période d'induction de la réaction est supérieure à 2 h.).

Pour les concentrations supérieures à 10^{-6}M. la précision de nos résultats ne peut être évaluée que par leur reproductibilité. Les points expérimentaux reproduits sur les courbes représentent des valeurs moyennes de résultats sur les cinq films greffés dont les fluctuations s'étendent sur des domaines variables jusqu'à 30%.

On voit que dans ces conditions, l'imprécision de nos résultats est déterminée par la reproductibilité des échantillons qui dépend des conditions expérimentales du greffage.

3. INTERPRETATION

A l'équilibre, la réaction d'échange à pH et à concentrations d'ions sodium en solutions constants peut être représentée sous la forme :

$$2\,\overline{Na} + Ca^{++} \rightleftharpoons 2\,Na^{+} + \overline{Ca} \qquad \text{(III-1)}$$

où $\overline{Na}$ et $\overline{Ca}$ sont les concentrations en surface des cations fixés par les charges négatives de l'acide maléique, et Na^{+} et Ca^{++} sont les concentrations de ces cations en solution.

Nous supposons que les ions calcium occupent deux charges négatives et nous appuyons cette hypothèse sur l'argument suivant :

si l'on applique la relation classique de LANGMUIR (II-2), qui rend compte de l'adsorption d'un ion sur un site, aux isothermes de la fig. III-9, on ne trouve pas une valeur constante pour la constante d'équilibre K.

L'isotherme d'échange correspondant à la relation (III-1) s'écrit :

$$K = \frac{a^2_{Na^+} \cdot \bar{a}_{Ca}}{a_{Ca^{++}} \cdot \bar{a}^2_{Na}} \qquad \text{(III-2)}$$

où K est la constante d'équilibre et a l'activité.

Si on considère le polyéthylène greffé ayant fixé les ions sodium et calcium comme un mélange non-athermique de monomères et de dimères (voir Annexe II), les équations suivantes relient les activités des ions fixés à la fraction des sites qu'ils occupent :

$$\ln \bar{a}_{Ca} = \ln \Phi - (1-\Phi) + \frac{2W}{RT}(1-\Phi)^2 \qquad \text{(III-3)}$$

$$\ln \bar{a}_{Na} = \ln (1-\Phi) + \frac{1}{2}\Phi + \frac{W}{RT}\Phi^2 \qquad \text{(III-4)}$$

où Φ est la fraction de sites négatifs occupés par les ions calcium, W l'énergie d'échange Ca/Na, R et T respectivement la constante de BOLTSMANN et la température absolue.

Introduisant les équations (III-3) et (III-4) dans l'équation (III-2) nous obtenons :

$$K = \frac{a^2_{Na^+}}{a_{Ca^{++}}} \frac{\Phi}{(1-\Phi)^2} \exp\left[\frac{-RT + 2W(1-2\Phi)}{RT}\right] \qquad \text{(III-5)}$$

Par ailleurs K est égal à :

$$K = e^{-\Delta\mu^\circ/RT} \qquad \text{(III-6)}$$

où $\Delta\mu^\circ$ est la différence des potentiels chimiques standards correspondant à la réaction (III-1)

$$\Delta\mu^\circ = \bar{\mu}^\circ_{Ca} - \mu^\circ_{Ca^{++}} - 2(\bar{\mu}^\circ_{Na} - \mu^\circ_{Na^+}) \qquad \text{(III-7)}$$

En combinant les équations (III-5) et (III-6) nous obtenons :

$$\ln\left[\frac{a^2_{Na^+}}{a_{Ca^{++}}} \frac{\Phi}{(1-\Phi)^2}\right] = -\frac{\Delta\mu^\circ - RT + 2W}{RT} + \frac{4W}{RT}\Phi \qquad \text{(III-8)}$$

soit

$$\ln\left[\frac{a_{Ca^{++}}}{a^2_{Na^+}} \frac{(1-\Phi)^2}{\Phi}\right] = A \qquad \text{(III-9)}$$

Pour calculer les activités des ions en solution à 3.10^{-1}M on utilise les coefficients d'activité de la référence [103]. Le coefficient d'activité pour la force ionique égale à $6,6.10^{-3}$M est considéré comme étant égal à 1.

Nous calculons les valeurs de A pour les solutions utilisées et nous les représentons en fonction de Φ (fig. III-13) pour deux isothermes de la fig. III-9.

A partir de l'intersection et de la pente de la droite de la fig. III-13 nous trouvons respectivement les valeurs de $\Delta\mu^\circ$ et W.

W, petit et positif, est égal à 0,36 Kcal/mol pour la force ionique $6,6.10^{-3}$M et zéro pour la force ionique 3.10^{-1}M.

Les valeurs de $\Delta\mu^\circ$ sont négatives et respectivement égales à -1,0 Kcal/mol et -3,56 Kcal/mol. Les valeurs de K sont respectivement égales à 5,43 et à 4.70.

En introduisant ces valeurs dans l'équation (III-5) nous avons calculé les isothermes théoriques pour deux différentes forces ioniques. Ces isothermes sont représentés sur la fig. III-9 en trait plein. Il est évident qu'aussi bien K que W sont indépendants de Φ ; ils varient cependant avec la force ionique de la solution sous-jacente. Pour étudier plus en détail l'effet de la force ionique sur les valeurs de K et W, nous avons utilisé les résultats de la fig. III-10. Cette figure représente les isothermes d'échange Na/Ca pour deux concentrations données en ions calcium dans la solution.

Dans ces conditions, nous trouvons deux valeurs de A (A_1 et A_2) conformément à l'équation (III-9) :

$$A_1 = \frac{\Delta\mu^\circ - RT}{RT} + \frac{2W}{RT}(1 - 2\Phi_I) \qquad \text{III-10)}$$

$$A_2 = \frac{\Delta\mu^\circ - RT}{RT} + \frac{2W}{RT}(1 - 2\Phi_{II}) \qquad \text{(III-11)}$$

La résolution de ces deux équations avec deux inconnues W et nous donne :

$$W = \frac{RT\,(A_1 - A_2)}{4\,(\Phi_{II} - \Phi_I)} \qquad \text{(III-12)}$$

et

$$B = A_1 + 1 - \frac{(A_1 - A_2)(1-2\Phi_I)}{2(\Phi_{II} - \Phi_I)} = A_2 + 1 - \frac{(A_1 - A_2)(1-2\Phi_{II})}{2(\Phi_{II} - \Phi_I)} \qquad \text{(III-13)}$$

où $B = \Delta\mu^\circ / RT$ (III-14)

Les valeurs de A et B sont reproduites dans le tableau (III-1) et sur la fig. III-14. On voit que la valeur de W reste constante dans le domaine de concentration $6{,}6.10^{-3}$ - $1{,}5.10^{-1}$M, puis décroît brusquement. $\Delta\mu^\circ$ diminue dans le domaine de concentration $6{,}6.10^{-3}$- $1{,}5.10^{-1}$M et atteint une valeur limite de 4 Kcal/mol aux concentrations élevées.

4. DISCUSSION

Les équations (III-3), (II-4), (III-5) vérifient les résultats de BARRER et FALCONER [95] pour l'échange d'ions par les systèmes solides cristallins tels que les zéolites et ceux de KIMIZUKA [96] et co. pour des molécules d'acide stéarique.

Cependant ces auteurs ne tiennent pas compte de l'énergie libre électrostatique ΔG_{el} associée avec cet échange d'ions. STRAUSS et LIFSON [97] expliquent que la connaissance du potentiel électrostatique ψ du macro-ion n'est pas indispensable pour représenter l'équilibre d'échange d'ions, quand on utilise les rapports de sélectivité des deux ions. Cette affirmation implique une localisation des deux ions à la même distance des sites négatifs. Or cette hypothèse ne peut être un cas général. En particulier, les deux ions compensateurs peuvent être distribués entre la couche de STERN (les ions fixés) et celle de GOUY (les ions non-fixés). On nomme "sites libres" les sites négatifs neutralisés par les ions provenant d'une couche de GOUY. Par conséquent, quand l'échange d'ions a lieu entre un ion bivalent et les ions monovalents, le premier étant localisé dans la couche de STERN et les seconds déplacés d'une couche de GOUY, il y a transformation de deux "sites libres" en deux sites fixés. Ce changement de la localisation des ions peut essentiellement contribuer à la variation du potentiel électrostatique ψ autour du macro-ion et de l'énergie libre ΔG_{el} de ce dernier au fur et à mesure de la progression de la réaction d'échange. Cette hypothèse a été récemment suggérée par KRAKAUER [98].

La force ionique de la solution sous-jacente peut influencer aussi bien la décroissance de ψ [99] que la répulsion électrostatique entre les "sites libres" [117].

D'autre part, il est connu [100,101] que la sélectivité d'échange d'un ion bivalent par rapport à un ion monovalent croît avec la diminution de la distance entre les sites chargés négativement et que l'augmentation de la force ionique entraîne l'augmentation du pourcentage des ions fixés [99].

Dans les conditions particulières de notre système l'augmentation de la force ionique augmente la valeur absolue de $\Delta\mu^\circ$ qui est négative (la sélectivité) et fait décroître la valeur W qui est positive (répulsion).

Remarquons aussi que lorsque $\Phi \to 0$, la valeur positive de W implique que la valeur absolue de l'énergie libre d'échange soit inférieure à $\Delta\mu^\circ$.

On peut ainsi rattacher le paramètre W à l'excès de l'énergie provenant de la modification de sites négatifs par pontage dû à la fixation de l'ion calcium. La présence du sel à concentrations élevées introduit un effet d'écran sur la répulsion entre les sites négatifs. Cet effet facilite le rapprochement des sites, ce qui favorise le pontage. Dans ces conditions W décroît et l'échange sélectif des ions calcium est stimulé. Enfin, pour les valeurs croissantes de Φ, toujours pour $W > 0$, il s'avère d'après l'équation (III-8) que le pontage est un phénomène coopératif. Cet effet coopératif disparaît aux concentrations élevées du sel en solution lorsque les sites sont masqués.

La variation de $\Delta\mu^\circ$ et de la sélectivité avec la force ionique se limite dans le domaines des basses concentrations du sel. Elle peut correspondre à l'augmentation de la quantité d'ions fixés dans la couche de STERN, quand les interactions site-ion sont plus spécifiques. C'est pourquoi la valeur limite de $\Delta\mu^\circ$ correspond à la couche de STERN seule.

En conclusion, l'augmentation de la force ionique de la solution a deux effets sur l'échange Ca/Na par le poly(acide maléique) greffé sur le polyéthylène : la sélectivité pour les ions Ca^{++} est accrue, cependant la coopérativité disparaît. Ces deux effets peuvent être attribués aux variations de la densité superficielle des charges libres des macro-ions et à la distribution des ions compensateurs autour de ceux-ci; mais les domaines de concentrations du sel auxquels correspondent ces variations sont différents.

III.IV. MOUILLABILITE DU POLYETHYLENE GREFFE A L'ACIDE MALEIQUE. EFFET DES CATIONS NEUTRALISANT LES GROUPES CARBOXYLIQUES SUR CETTE MOUILLABILITE.

1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Cette étude a été effectuée avec les films de polyéthylène greffé pendant 4 heures ou 2 h.1/4 dans les conditions décrites dans le chapître précédent.

L'effet de la nature des cations neutralisant les groupes carboxyliques de l'acide maléique a été examiné à différents pH.

Produits utilisés.

Solutions tampons. Les solutions tampons pour les cations : Li^+, Na^+, K^+, Cs^+ ont été préparées à partir du sel phosphate MH_2PO_4 et de la base correspondante du même cation MOH (tous les deux produits Merck A.R.) dissouts dans l'eau tridistillée.

La concentration des cations dans ces solutions a été maintenue constante et égale à $6{,}6.10^{-3}$M. Pour le cation NH_4^+ la concentration utilisée a été 3.10^{-1}M.

Les cations organiques tétraméthylammonium et tétraéthylammonium ont été utilisés à la concentration 3.10^{-1}M et étaient tamponnés par des solutions de NaH_2PO_4 - NaOH à force ionique $6{,}6.10^{-3}$M. Les solutions du $CaCl_2$ ont été tamponnées de la même façon (concentration du $CaCl_2$ - $4{,}5.10^{-5}$M).

Les solutions tampons ont été purifiées par "moussage".

Technique de mesure.

Mesure des angles de raccordement. Les angles de raccordement des films greffés neutralisés par différents cations ont été mesurés par la méthode de la goutte posée (décrite dans le II Partie) avec des solutions tamponnées contenant les mêmes cations. La moyenne de six mesures a été prise.

Neutralisation des échantillons greffes, avec les solutions contenant différents cations. Les films greffés ont été mis pendant 24 heures au contact des solutions tampons à pH = 6 ou à pH = 7,5 contenant le cation étudié.

Quand le processus d'équilibre a été effectué avec une solution contenant deux cations (Ca^{++} et Na^{+} dans notre cas) nous avons maintenu constante la concentration d'un de ces cations (Na^{+}) et avons fait varier la concentration du second. Lors de l'étude de l'échange d'ions Na/Ca le même échantillon a été successivement mis au contact de solutions ayant des concentrations croissantes en ions calcium. On attend l'équilibre, on les sèche et on mesure l'angle de raccordement.

Détermination de la fraction Φ de la surface occupée par les ions Ca^{++}. Nous avons déterminé cette fraction en mesurant l'adsorption de ^{45}Ca sur les films greffés à partir de solutions dont le pH et la concentration en ions sodium étaient constants (cette étude est discutée au chapitre précédent).

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le tableau (III-2) montre les résultats des mesures des angles de raccordement sur les échantillons greffés pendant 4 heures et neutralisés entièrement soit par les ions sodium soit par les ions calcium. Cette étude a été faite à différents pH.

Il ressort de ces résultats que les surfaces du polyéthylène greffé ayant fixé des ions sodium sont moins mouillables que celles neutralisées par les ions calcium. La différence des angles de raccordement $\theta_o - \theta_1$ est environ $13° \pm 5°$ et la variation correspondante de l'énergie d'adhésion à pH = 6 est égale à 11,6 dynes/cm et à 7,7 dynes/cm à pH = 7,5.

La valeur de l'angle de raccordement pour l'eau et les films de polyéthylène greffé sous forme acide (H) est de 91°, ce qui correspond à l'énergie d'adhésion égale à 71,9 erg/cm^2.

Le tableau (III-3) illustre l'effet de la nature des différents cations neutralisant les groupes carboxyliques de l'acide maléique sur la mouillabilité du polyéthylène greffé. Cette étude a été effectuée avec les solutions tampons sur les échantillons traités pendant 2 h.1/4.

Dans le tableau (III-4) nous représentons la mouillabilité du polyéthylène greffé ayant fixé les ions Na^+ et Ca^{++} en fonction de Φ.

3. INTERPRETATION ET DISCUSSION

Si on compare les résultats des tableaux (III-2) et "III-3) on voit que la mouillabilité des films à différents taux de greffage et neutralisés par les ions Ca^{++} ou Na^+ pour les deux pH étudiés est proche l'une de l'autre. Nous déduisons de cette étude qu'après 2 h.1/4 de greffage la surface du polyéthylène est vraisemblablement totalement recouverte par les résidus d'acide maléique et que la prolongation de la réaction du greffage se traduirait par la croissance des chaînes de poly (acide maléique).

La faible augmentation de W_A du polyéthylène due au greffage de poly (acide maléique) peut s'expliquer soit par la modification de sa cristallinité superficielle soit par le changement de la nature chimique en surface des échantillons. Or, la variation de la mouillabilité en fonction du pH et de la nature des cations neutralisants a été étudiée sur des échantillons ayant leur taux de greffage et cristallinité donnés; par la suite, les changements de valeur des angles de raccordement ne peuvent être attribués qu'à la modification des propriétés chimiques de la surface, c'est-à-dire au degré de dissociation des groupes carboxyliques et à la nature des contre ions fixés par ceux-ci.

Comme on peut le voir dans le tableau (III-3) le polyéthylène greffé ayant fixé des ions Li^+ est moins mouillable que celui qui est neutralisé par des ions Na^+, K^+, Cs^+ et NH_4^+.

Les résultats obtenus par LANG et Co [89] qui ont étudié les propriétés du poly (anhydride maléique) par titrage potentiométrique avec les différentes bases, montraient que seul l'hydroxyde de lithium provoque la floculation du produit au point de demi-neutralisation. Ces résultats suggèrent que le poly (acide maléique) neutralisé par les ions lithium doit être moins hydrophile. Notre travail confirme cette suggestion.

Pour interpréter nos résultats de mouillabilité des surfaces du polyéthylène greffé et neutralisé par les cations Na et Ca, nous avons calculé, selon les équations (I-10), (I-23) et (I-29) l'énergie libre d'adhésion totale W_A, l'énergie de dispersion W_A^d et l'intensité du champ électrostatique F, correspondant chacune à différentes fractions Φ des sites occupés par les ions Ca^{++}.

Pour connaitre l'énergie de dispersion W_A^d la valeur de γ_s^d du polyéthylène greffé est indispensable. Nous avons supposé que la couche de poly (acide maléique) est très mince et que le greffage n'introduit pas de changement ni de la structure ni de la composition au sein du polyéthylène, lesquelles déterminent essentiellement les forces de dispersion. Nous avons donc utilisé pour γ_s^d du polyéthylène greffé la valeur γ_c = 32,75 erg/cm^2 du polyéthylène non-oxydé, que nous avons trouvé à la suite de l'étude dans la Partie II de ce travail.

Selon FOWKES (14) la valeur de $\gamma_{H_2O}^d$ est égale à 21,8 erg/cm^2. Après avoir retranché l'énergie de dispersion W_A^d de la valeur totale mesurée de l'énergie d'adhésion pour les échantillons greffés (voir tableau III-4) nous avons déduit l'intensité du champ électrostatique F correspondant à chaque fraction Φ de la surface occupée par les ions Ca^{++}.

Nous avons pris 10 $\mathring{A}^2$ (14) pour l'aire moléculaire de l'eau, ce qui donne un nombre de molécules adsorbées par unité de surface, n, égal à 10^{15} molec/cm^2. La valeur du moment dipolaire de l'eau, μ_{H_2O}, est égale à 1,87 D (34)

Sur la fig. III-15 et dans le tableau (III-4) on a porté les valeurs de F obtenues en fonction du pourcentage d'occupation de sites par les ions calcium fixés. La courbe montre que le champ électrostatique reste constant jusqu'à Φ = 65%. Ces résultats sont analogues à ceux de TSUTSUMI et TAKAHASHI (102) qui ont déduit les champs électrostatiques des zéolites Y neutralisés par les ions Na^+ et Ca^{++} à partir de mesures des chaleurs d'immersion. A titre de comparaison, nous représentons sur la même figure ces résultats. TSUTSUMI et TAKAHASHI attribuent l'allure de leur courbe à l'existence de deux types de sites déterminés par la structure cristalline des zéolites et différemment accessibles aux ions. Pour le zéolite particulier étudié, il y aurait autant de sites de chaque type.

On suppose qu'une situation similaire peut se produire pour le poly (acide maléique) qui se trouve sous forme de pelotes et d'agrégats sur la surface de nos échantillons. Il semble que dans notre cas 65% des sites ionisés ne sont pas exposés à l'interface solide-liquide. Les35% restant au contraire sont directement en contact avec le liquide.

On peut encore se demander si cette distribution correspond à un état cristallin défini de poly (acide maléique) greffé et si on peut attribuer deux énergies différentes d'adsorption des cations à ces deux types de sites.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que :

1. L'étude d'adsorption des ions calcium sur des échantillons greffés nous a montré que l'ion Ca^{++} neutralise deux charges négatives, quelque soit son mode de fixation.

2. L'étude de l'échange Ca^{++} / M^{+}, où M^{+} est un cation monovalent, montre que notre système sélectionne les petits ions plutôt que les gros ions d'ammonium quaternaire substitué

$$Li^{+} \simeq Na^{+} \simeq K^{+} \simeq NH_4^{+} > (CH_3)_4N^{+} > (C_2H_5)_4N^{+}$$

En d'autres termes à valeur égale l'échange serait fonction plus de la taille du cation que de sa nature.

3. Le degré d'hydrophobie de nos échantillons de polyéthylène greffé a été déterminé à partir de sa mouillabilité. Nous avons constaté que ce degré est fonction de la nature du cation et croît dans le sens suivant :

$$H^{+} < Li^{+} < Na^{+} < Ca^{++}$$

4. Les surfaces greffées ayant fixé un mélange d'ions Ca^{++} et Na^{+}, en proportion variable, présentent une mouillabilité qui ne suit pas une loi simple en fonction de la composition ionique superficielle.

On trouve que l'adhésion pour les solutions aqueuses et l'eau est indépendante du taux des ions Ca^{++} jusqu'à un rapport ionique Ca/Na voisin de 1, puis augmente. Ce résultat s'explique par le fait qu'au-dessous de ce rapport seuil, la fixation a lieu à l'intérieur d'une couche greffée.

CONCLUSION ET CONSEQUENCES DE CETTE ETUDE

Deux traitements du polyéthylène : oxydation d'une part et greffage superficiel d'un monomère hydrophile - l'anhydride maléique - d'autre part, nous ont fourni des matériaux nouveaux permettant l'étude des processus de mouillabilité et d'adhésion dans des conditions chimiques bien déterminées. Le polyéthylène ainsi traité reste inerte dans la masse mais sa surface devient polaire.

L'étude de l'adsorption des ions calcium à la surface de ces matériaux, nous a permis de déterminer le taux de sites polaires et de constater que ce taux augmente avec la puissance oxydante du milieu (dans le cas de l'oxydation) ou avec la durée du processus de greffage.

Il semble donc possible, dans les deux cas, de contrôler la modification superficielle du polyéthylène apportée par nos traitements, dans certaines limites liées à la dispersion de nos résultats.

Une relation entre la polarité d'une surface solide (du polyéthylène) et l'énergie d'adhésion d'un liquide en contact avec celui-ci a été recherchée et trouvée. Il apparaît que cette énergie libre d'adhésion augmente linéairement avec le taux de sites polaires dans la première couche superficielle externe, mais compte tenu de la rugosité des échantillons.

Pour les deux traitements superficiels du polyéthylène utilisés, la contribution des interactions polaires à l'énergie totale d'adhésion a été calculée. Dans le cas de la modification par oxydation elle est calculée compte tenu des énergies d'interaction dipôle-dipôle induit et dipôle permanent ; dans le cas du polyéthylène greffé à l'acide maléique et neutralisé par différents cations minéraux, elle est calculée compte tenu de l'intensité du champ électrostatique superficiel du solide. Cette dernière contribution des forces d'interaction électrostatiques à l'énergie totale d'adhésion dépend de la nature du cation neutralisant les groupes carboxyliques de l'acide maléique.

Enfin, l'étude de l'échange d'ions Ca^{++} / M^{+} (où M^{+} est un cation monovalent) effectuée avec les échantillons greffés, montre que notre système sélectionne les cations d'une façon qui dépend plus de leur taille que de leur nature.

L'échange sodium - calcium a été étudié à différents pH et forces ioniques. Nous avons calculé une constante d'équilibre, l'enthalpie libre standard correspondant à cette réaction et l'énergie d'échange Ca/Na sur le réseau des sites.

Pour l'avenir on peut espérer que notre technique pourra avoir d'autres applications. Notamment, nous nous proposons de traiter des surfaces de polymères et de préparer des échantillons intéressants pour la médecine, possédant des propriétés superficielles appropriées aux milieux biologiques. En particulier, les méthodes physico-chimiques de mesure des grandeurs superficielles de polymères pourraient contribuer à l'étude de la coagulation du sang au contact de membranes artificielles. Diverses équipes, en effet, abordent actuellement la préparation de matériaux compatibles avec le milieu sanguin, en étudiant leurs propriétés de mouillabilité et d'adsorption.

A N N E X E I

CALCUL DE LA CONCENTRATION EN IONS Ca^{++} LIBRES EN PRESENCE D'IONS PHOSPHATES COMPLEXANTS DANS UNE SOLUTION.

Cette méthode de calcul est une adaptation de celle proposée par CALDWELL [104] pour la détermination de la concentration en ions Ca^{++} libres dans une solution contenant à la fois Ca^{++}, Mg^{++} et un agent complexant tel que l'E.D.T.A. ou l'E.G.T.A.

Les solutions tampons utilisées sont préparées à partir de sels de phosphates. Leur force ionique est 10^{-2}M environ. Le Ca^{++} y est complexé essentiellement sous forme de $CaHPO_4$ selon l'équilibre

$$Ca^{++} + H\,PO_4^{2-} \rightleftharpoons CaHPO_4$$

avec

$$K_{CaHPO_4} = \frac{[CaHPO_4]}{[Ca^{++}]\,[HPO_4^{2-}]} = 10^{1,95} \qquad (105) \qquad (1)$$

(à 25°C, force ionique = 10^{-2}M)

Nous négligeons la formation de $CaH_2PO_4^+$ dont la constante d'association est environ 50 fois plus petite.

Nous devons également tenir compte de l'interaction de ions H^+ avec les ions phosphates. A 25°C et pour une force ionique 10^{-2}M les constantes correspondant à la dissociation en trois étapes d'acide phosphorique sont :

$$\frac{1}{K_1} = \frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 10^{-2,1} \qquad (105) \qquad (2)$$

$$\frac{1}{K_2} = \frac{[H^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{-7,2} \qquad (105) \qquad (3)$$

$$\frac{1}{K_3} = \frac{[H^+]\,[PO_3^{3-}]}{[H\,PO_4^{2-}]} = 10^{-12,3} \qquad (105) \qquad (4)$$

A pH donné nous pouvons définir une constante apparente correspondant à l'équilibre

$$Ca\ H\ PO_4 \rightleftharpoons Ca^{++} + L\ total$$

$$K'_{CaHPO_4} = \frac{[CaHPO_4]}{[Ca^{++}][L\ total]} \qquad (5)$$

où $[L\ total]$ est la concentration en ions phosphate non complexés.

Il vient :

$$\frac{K_{CaHPO_4}}{K'_{CaHPO_4}} = \frac{[L\ total]}{[HPO_4^{2-}]} \qquad (6)$$

Approximativement :

$$[L\ total] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Tenant compte de (2), (3) et (4) l'équation (6) s'écrit :

$$K'_{CaHPO_4} = \frac{K'_{CaHPO_4}}{K_1K_2[H^+]^2 + K_2[H^+] + 1 + \frac{1}{[H^+].K_3}} \qquad (7)$$

Si c et L sont respectivement les concentrations en Ca^{++} et phosphates mis initialement dans la solution, appelant x la fraction de Ca^{++} complexé par l'ion Ca^{++} initial, l'équation (5) devient :

$$K'_{CaHPO_4} = \frac{x}{(1-x)(L-c\ x)} \qquad (8)$$

A partir des équations (7) et (8) nous avons construit pour les différents pH utilisés les abaques donnant la concentration en Ca^{++} libre, soit c (1-x) en fonction de la concentration en Ca^{++} initiale. Dans toutes nos expériences $L = 3{,}3.10^{-3}M$. Ces abaques nous ont permis de connaître rapidement la concentration en Ca^{++} libre dans les solutions utilisées.

A N N E X E II

THEORIE STATISTIQUE DE L'ADSORPTION COMPETITIVE DE CATIONS MONOVALENTS ET DIVALENTS SUR UN RESEAU DE SITES FIXES NEGATIFS

Le but de l'étude théorique suivante est de rendre compte des résultats obtenus pour l'adsorption compétitive du calcium et du sodium sur une surface portant des "sites" constitués par des groupes COO^-.

Il s'agit donc de décrire la réaction de déplacement en surface :

$$2\,\overline{Na^+} + Ca^{++} \rightleftharpoons 2\,Na^+ + \overline{Ca^{++}}$$

(où les quantités en surface sont surmontées d'une barre).

La théorie est établie sur les hypothèses de base suivantes :

- les quantités relatives au sodium et au calcium sont affectées respectivement par des indices 1 et 2
- la surface forme un réseau dont chaque site est constitué par un groupe COO^-; chaque site COO^- accessible à z premiers voisins dans le plan de la couche d'adsorption
- à un pH et une force ionique donnés, tous les N sites COO^- sont accessibles aux ions Na^+ et Ca^{++}
- le calcium étant divalent occupe 2 sites voisins. Soit N_1 le nombre de sites occupés par les ions Na^+ et $2N_2$ le nombre de sites occupés par les ions Ca^{++}; il y a N_2 ions Ca^{++} en surface; on a : $N = N_1 + 2N_2$
- les sites du réseau sont supposés être vides initialement et leur répartition aléatoire.

Entropie du système

Nous allons d'abord placer sur le réseau les ions calcium, en remarquant que chacun d'eux possède deux valences, donc occupe deux sites.

Ion Ca^{++} numéro 1

- pour placer la première valence, il y a N possibilités.
- pour placer la deuxième valence, il reste alors z sites possibles seulement, correspondant aux z premiers voisins de la première valence.
  Il y a donc au total N z façons de disposer l'ion Ca^{++} numéro 1.

Ion Ca^{++} numéro j

On suppose que les (j-1) premiers ions Ca^{++} ont été disposés, et on place l'ion Ca^{++} numéro j.

- pour la première valence de l'ion j, il reste N-2(j-1) sites disponibles.
- pour la deuxième valence, le nombre de sites accessibles est égal au nombre z de voisins de la première valence multiplié par la probabilité pour qu'un de ces sites soit encore inoccupé; cette dernière est donnée par $1 - \frac{2(j-1) + 1}{N}$.

Finalement, le nombre de façons de placer l'ion Ca^{++} numéro j est égal à :

$$\left[N - 2\,(j-1)\right] z \quad \frac{\left[N-2(j-1) - 1\right]}{N}$$

Le nombre total de possibilités est obtenu en faisant le produit de ces facteurs pour j variant jusqu'à N_2.

$$N.N.\frac{z}{N} \times \ldots \times \left[N-2(j-1)\right]\left[N-2(j-1) - 1\right] \frac{z}{N} \times \ldots \times \left[N-2(N_2-1)\right]\left[N-2(N_2-1)-1\right] \frac{z}{N}$$

Puisque $N \simeq N - 1$ ce produit de facteurs peut s'écrire :

$$\frac{N!}{(N-2N_2)!} \left(\frac{z}{N}\right)^{N_2}$$

En effet :

$$N \quad (N-1) \times \ldots \times \left[N-2(j-1)\right] \left[N-2(j-1)-1\right] \times \ldots \times \left[N-2N_2+ 2\right]\left[N-2N_2 + 1\right] =$$

$$= \frac{N!}{(N-2N_2)!}$$

Remarquons que l'on a : $N - 2N_2 = N_1$

Il faut de plus tenir compte de ce que :

- on ne change rien en permutant entre eux les N_2 ions Ca^{++} ; il faut donc diviser la dernière expression par $N_2!$
- les deux valences d'un même ion Ca^{++} sont équivalentes : il faut donc diviser la dernière expression aussi par 2^{N_2}

Les ions Ca^{++} étant disposés, toutes les façons de répartir les ions Na^+ sont équivalentes.

Le nombre de configurations distinctes correspondant à la répartition de N_1 ions Na^+ et N_2 ions Ca^{++} est donné par :

$$\bar{g}\,(N_1\ N_2) = \frac{N!}{N_1!\ N_2!}\left(\frac{z}{2N}\right)^{N_2}$$

avec $N = N_1 + 2N_2$

Energie du système

Nous avons pris comme état de référence du système, où l'énergie est nulle , l'état dans lequel tous les sites sont vides : $N_1 = N_2 = 0$; $g(0,0) = 1$.

L'énergie $E\,(N_1\ N_2)$ du système comprend deux termes distincts correspondant :

- le premier, à l'occupation des sites par les ions
- le second, à l'interaction entre les ions voisins de la couche

Soit, respectivement, ω_1 et ω_2 les énergies de liaison d'un ion Na^+ et d'une valence d'un ion Ca^{++} sur un site. Le terme d'énergie de liaison entrant dans l'énergie totale vaut :

$$N_1.\omega_1 + 2N_2.\omega_2$$

soit ε_{ij} l'énergie d'interaction entre deux ions voisins i et j

ε_{11} interaction (Na^+) - (Na^+)

ε_{12} interaction (Na^+) - (1 valence Ca^{++})

ε_{22} interaction (1 valence Ca^{++}) - (1 valence Ca^{++}) pour deux Ca^{++} distincts

Interaction Na^+ - Na^+. Il y a N_1 ions Na^+. Chacun a z premiers voisins, et la probabilité pour qu'un de ces voisins soit un autre ion Na^+ est égale à $\frac{N_1}{N}$. Le nombre de liaisons Na^+ - Na^+ est égal à $\frac{1}{2} \times N_1 \times z \times \frac{N_1}{N}$ chacune ayant été comptée deux fois.

La contribution des interactions $Na^+ - Na^+$ à l'énergie du système est donc donnée par :

$$1/2\ N_1 \times z \times \frac{N_1}{N} \times \varepsilon_{11}$$

Interaction $Ca^{++} - Ca^{++}$. Il y a N_2 ions Ca^{++}, soit $2N_2$ valences. Pour chaque valence, z-1 voisins sont à considérer, le z-ième voisin étant nécessairement occupé par l'autre valence du même Ca^{++}.

La probabilité pour qu'un des voisins soit occupé par une valence de Ca^{++} est $\frac{2N_2}{N}$ - le terme correspondant dans l'énergie du système est donc égal à :

$$\frac{1}{2} \times 2N_2 \times (z-1) \times \frac{2N_2}{N} \times \varepsilon_{22}$$

Interaction $Na^+ - Ca^{++}$. Raisonnons sur un Na^+. La probabilité pour qu'un voisin de Na^+ soit une valence de Ca^{++} est $\frac{2N_2}{N}$. Le terme énergétique dû à l'interaction $Na^+ - Ca^{++}$ est par conséquent égal à :

$$N_1 \times z \times \frac{2N_2}{N} \times \varepsilon_{12}$$

Remarque. Refaisons ce raisonnement en considérant d'abord un ion Ca^{++}. Un voisin étant occupé par une valence de Ca^{++}, restent (j-1) voisins, chacun ayant la probabilité $\frac{N_1}{N}$ d'être occupé par un sodium. L'énergie correspondante est alors donnée par :

$$2N_2 \times (z-1) \times \frac{N_1}{N} \times \varepsilon_{12}$$

Cette expression diffère de la précédente parce que nous avons supposé qu'il n'y a pas d'interaction entre les deux valences d'un même ion Ca^{++}. Etant données les approximations impliquées par les hypothèses que nous avons faites, cette distinction (z-1) / z est une subtilité illusoire. Dans la suite du calcul nous écrivons z pour z-1.

Energie totale

$$\bar{E}\ (N_1 N_2) = N_1.\omega_1 + 2N_2.\omega_2 + \frac{1}{2}\frac{N_1^2}{N} z.\varepsilon_{11} + \frac{1}{2}\frac{(2N_2)^2}{N} z\ \varepsilon_{22} + \frac{2N_1N_2}{N} z.\varepsilon_{12}$$

Energie libre du système

L'énergie libre du système a pour expression :

$$\bar{F}\ (N_1N_2) = \bar{E}\ (N_1N_2) - K\ T\ \ln\ \bar{g}\ (N_1N_2)$$

N_1 et N_2 sont prises comme variables indépendantes.

$$\ln\ \bar{g}\ (N_1N_2) = \ln N! - \ln N_1! - \ln N_2! + N_2 \ln \frac{z}{2} - N_2 \ln N$$

En utilisant l'approximation de STIRLING $\ln n! = n \ln n - n$, on obtient :

$$\ln\ \bar{g}\ (N_1N_2) = (N_1 + 2N_2) \ln (N_1 + 2N_2) - (N_1 + 2N_2) - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 + N_2 \ln \frac{z}{2} - N_2 \ln (N_1 + 2N_2)$$

Après simplification :

$$\ln\ \bar{g}\ (N_1N_2) = - N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + 2N_2} - N_2 \ln \frac{2N_2}{N_1 + 2N_2} + N_2\ (\ln z - 1)$$

Soient $\Phi_1 = \frac{N_1}{N}$ et $\Phi_2 = \frac{2N_2}{N}$ les fractions de sites occupés respectivemen par les ions Na^+ et Ca^{++}. Avec cette notation on a :

$$\ln\ \bar{g}\ (N_1\ N_2) = - N_1 \ln \Phi_1 - N_2 \ln \Phi_2 + N_2\ (\ln z - 1)$$

Potentiels chimiques

Les potentiels chimiques des ions Na^+ et Ca^{++}, dans la phase constituée par la surface, sont donnés par :

$$\bar{\mu}_1 = \left(\frac{\delta \bar{F}}{\delta N_1}\right)_{N_2} \qquad \text{et} \qquad \bar{\mu}_2 = \left(\frac{\delta \bar{F}}{\delta N_2}\right)_{N_1}$$

$$\left(\frac{\delta \bar{E}}{\delta N_1}\right) = \omega_1 + z\varepsilon_{11}\ \Phi_1 - \frac{z\varepsilon_{11}}{2}\ \Phi_1^{\,2} + z\varepsilon_{12}\ \Phi_2 - z\varepsilon_{12}\ \Phi_1\ \Phi_2 \quad \frac{z\varepsilon_{22}}{2}\ \Phi_2^{\,2}$$

$$\left(\frac{\delta \bar{E}}{\delta N_2}\right) = 2\omega_2 - z\varepsilon_{11}\ \Phi_1^{\,2} + 2z\varepsilon_{12}\ \Phi_1 - 2z\varepsilon_{12}\Phi_1\ \Phi_2 + 2z\varepsilon_{22}\ \Phi_2 - z\varepsilon_{22}\ \Phi_2^{\,2}$$

$$\left(\frac{\delta \ln\ \bar{g}}{\delta N_1}\right)_{N_2} = - \ln \Phi_1 - \frac{\Phi_2}{2} \qquad \left(\frac{\delta \ln\ \bar{g}}{\delta N_2}\right)_{N_1} = - \ln \Phi_2 + \Phi_1 + \ln z - 1$$

$$\bar{\mu}_1 = \left(\frac{\delta \bar{E}}{\delta N_1}\right)_{N_2} - KT \left(\frac{\delta \ln \bar{g}}{\delta N_1}\right)_{N_2} \quad \text{et} \quad \bar{\mu}_2 = \left(\frac{\delta \bar{E}}{\delta N_2}\right)_{N_1} - KT \left(\frac{\delta \ln \bar{g}}{\delta N_2}\right)_{N_1}$$

$$\bar{\mu}_1 = \omega_1 + z\varepsilon_{11}\,\Phi_1 - \frac{z\varepsilon_{11}}{2}\,\Phi_1^2 - z\varepsilon_{12}\Phi_2 - z\varepsilon_{12}\Phi_1\Phi_2 - z\,\frac{\varepsilon_{22}}{2}\,\Phi_2^2 + KT\ln\Phi_1 + \frac{KT}{2}\,\Phi_2$$

$$\bar{\mu}_2 = 2\omega_2 - z\omega_{11}\Phi_1^2 + 2z\varepsilon_{12}\Phi_1 - 2z\varepsilon_{12}\Phi_1\Phi_2 + 2z\varepsilon_{22}\Phi_2 - z\varepsilon_{22}\Phi_2^2 + KT\ln\Phi_1 - KT\ln z + KT$$

Exprimons les potentiels chimiques en surface $\bar{\mu}_1$ et $\bar{\mu}_2$ en fonction de la seule variable $\Phi = \Phi_2 = 1 - \Phi_1$ et posons $\bar{\mu}_1^\circ = \omega_1 + z\,\frac{\varepsilon_{11}}{2}$;

$\bar{\mu}_2^\circ = 2\omega_2 + z\varepsilon_{22} + KT\,(1-\ln z)$ et aussi $W = z\varepsilon_{12} - \frac{1}{2}\,z\varepsilon_{11} - \frac{1}{2}\,z\varepsilon_{22}$

Alors :

$$\bar{\mu}_1 = \mu_1^\circ + KT \ln (1-\Phi) + KT\,\frac{\Phi}{2} + \frac{W}{KT}\,\Phi^2$$

$$\bar{\mu}_2 = \mu_2^\circ + \mu_2^\circ + KT \ln \Phi = KT\,(1-\Phi) + 2W\,(1-\Phi)^2$$

Introduisons une activité en surface $\bar{a}$ et $\bar{a}$ respectivement par $\bar{\mu}_1 = \mu_1^\circ + KT \ln \bar{a}_1$ et $\bar{\mu}_2 = \bar{\mu}_2^\circ + KT \ln \bar{a}_2$

Nous obtenons comme résultat final les deux expressions suivantes :

$$\ln \bar{a}_1 = \ln (1-\Phi) + \frac{1}{2}\,\Phi + \frac{W}{KT}\,\Phi^2$$

$$\ln \bar{a}_2 = \ln \Phi - (1-\Phi) + \frac{2W}{KT}\,(1-\Phi)^2$$

BIBLIOGRAPHIE

1 DEFAY R.,PRIGOGINE I., BELLEMANS A. et EVERETT D.H. Surface Tension and Adsorption Longmans, Green and Co Ltd. (I966)

2 HARKINS W.D. et CHENG V.C. J. Amer. Chem. Soc. , 43, 35 (I92I)

3 DUPRE A. Théorie Mécanique de la Chaleur, Gaunthier-Villars Paris (I869)

4 YOUNG T. Phil. Trans. Roy. Soc. (London),95, 65 (I805)

5 HARKINS W.D. et LEVINGTON H.K. J. Chem. Phys.,IO, 342 (I942)

6 GUASTALLA J., J. Chim. Phys., 49, 250 (I952) ibid. 5I, 583 (I954)

7 FREUNDLICH, Kapillarchimie, (I930)

8 GOOD R.J. et GIRIFALCO L.A., J. Phys. Chem., 6I, 904 (I957)

9 GOOD R.J. , Advances Chem. Series, 43, 74 (I964)

IO GOOD R.J. et ELBING E., Ind. Eng. Chem. , 62, 54 (I970)

11 FOWKES F.M. , Advances Chem. Series, 43, 99 (I964)

12 HAMAKER H.C. , Physica, 4, I058 (I937)

13 LONDON F., Trans. Faraday Soc. , 33, 8 (I937)

14 FOWKES F.M., Hydrophobic Surfaces, Academic Press New-York and London, (I969)

15 DEBYE P. , Physik Z. , 2I, I78 (I920)

16 HIRSCHFELDER J.O., CURTIS C.F. et BIRD R.B., Molecular Theory of Gases and Liquids Wiley Interscience New-York (I954)

17 FOWKES F.M., Communication à la Conférence Internationale "The Chemistry at Interface" Rovinj, Yougoslavie (I972)

18 HILDEBRAND J.M. et SCOTT R.L., Solubility of Non-Electrolytes, Reinhold, New-York (I950)

19 ZISMAN W.A., Advances Chem. Series, 43, 1 (I964)

20 TAMAI Y., MAKUNCHI K. et SUZUKI M., J. Phys. Chem. , 7I, 4I76 (I967)

21 ZETTLEMOYER A.C. et CHESSICK J.J., Advances Chem. Series, 43, 88 (I964)

22 FOX H.W. et ZISMAN W.A., J.Colloid. Sci. , 5, 5I4,(I950) ibid. 7, I09 (I952)

23 ELLISON A.H., FOX H.W. et ZISMAN W.A., J. Phys. Chem. , 57, 622 (I953);ibid. 58, 503 (I954); ibid p. 260

24 SHARFIN E.G. et ZISMAN W.A., J. Phys. Chem., 6I,I046 (I957)

25 BARNETT M.K. et ZISMAN W.A., J. Phys. Chem., 63, I24I (I959); ibid 64, I292 (I960); ibid 65, 2266 (I96I); ibid 66, I207 (I962)

26 JARVIS N.L. et ZISMAN W.A., J. Phys. Chem., 63, 727 (I959; ibid 64, I50 (I960); ibid 64, I57 (I960).

27 JARVIS N.L., FOX R.B. et ZISMAN W.A., Advances Chem.Series 43 3I7 (I964).

28 LEVINE O. et ZISMAN W.A., J. Phys. Chem., 6I, I068 (I967)

29 HARE E.F., SHAFRIN E.G. et ZISMANN W.A., J.Phys. Chem., 58, 236 (I954)

30 SHULMAN F. et ZISMAN W.A., J. Colloid. Sci., 7, 465 (I952)

3I FORT T., Advances Chem. Series, 43, 302 (I964)

32 FRANKS F. et TAYLOR H.E., Wetting Monograph N° 25, Society of Chemical Industry, London, 35I (I967)

33 WOLFRAM E. Kolloid Z., I82, 75 (I962)

34 DANN J.A., J. Colloid and Interface Sci., 32, 302 (I970); ibid. p. 32I

35 LEE L.H., J.Polymer Sci., A- 2,5, II03 (I967)

36 LEE L.H., Advances Chem. Series 87, 85 (I968)

37 CHAN R.K.S., J. Colloid and Interface Sci., 32, 492 (I970);ibid p. 499

38 ROSANO H.L., GERBACIA W., FEINSTEIN F.E. et SWAINE J.W., J.Colloid and Interface Sci., 36, 298 (I97I)

39 ADAM N.K. et ELLIOTT G.E.P., J. Chem. Soc. 424, 2206 (I962)

40 SHAFRIN E.G. et ZISMAN A.M., Advances Chem. Series, 87, 20 (I968)

4I BASCOM W.A., Advances Chem. Series, 83, 38 (I968)

42 SCHWARTZ A.M., ELLISSON A.M., KLEMM R.B. et OTTO E.W., Advances chem. Series,83, I33 (I968)

43 BARTELL F.E. et RAY B.R., J. American Chem. Soc., 74, 2628 (I966)

44 SCHONHORN H. Macromolécules, 1, I45 (I968)

45 CLARKE A.C., Packaging News, IO, 24 (I959)

46 ROSSEMAN K., J. Polymer Sci., 2I, 565 (I956)

47 BERLIN A.A., BULACHEVA S.F., MOROZOV Yu. L., Plasticheskie massy, IO, 3 (I962)

48 BARBARISI M.J., Nature, 2I5, 383 (I967)

49 BREVET U.S.A., 27I5075 (I952)

50 BREVET G.B., 75846I (I953)

5I BREVET U.S.A., 280I446 (I952)

52 BREVET U.S.A., 27I5077 (I952)

53 BREVET U.S.A., 27I5076 (I952)

54 BORISOVA F.K., KISELEV A.V., KOROLEV A. Ya, LYGIN V.I. et SOLOMONOVA I.N., Kolloidn. Zh., 28, 792 (I966)

55 BREVET G.B. 772803 (I955)

56 ARISTOV B.G., BABKIN I. Yu., BORISOVA F.K., KISELEV A.V. et KOPOLEV A. Ya, Izv. AN SSSR Otd. Khim. IOI7 (I963)

57 BREVET U.S.A. 2668I34 (I948)

58 TSUNODA T., SEIMIYA T., et SASAKI T., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, I570 (I962)

59 ALLAN J.G., J. Polymer Sci.,38, 297 (I959)

60 LUONGO J.P. , J. Polymer Sci., 42, I39 (I960)

61 ROSSMAN K. , J. Polymer Sci., I9, I4I (I956)

62 MARGULIS V.B., KAZARINOV V.E. et BOGUSLAVSKIJ L.I., Electrochimija S.S.S.R., 3, 329 (I969)

63 LUONGO J.P. J. Polymer Sci., 38, 297 (I959)

64 ROSSMAN K., J. Polymer Sci., I9, I4I (I956)

65 HANSEN R.H. et SCHONHORN H., J. Polymer Sci. B.,4, 203 (I966)

66 SCHONHORN H. et HANSEN R.H., J. Appl. Polymer Sci.,II, I46I (I967)

67 MORRIS C.E.M., J. Appl. Polymer Sci., I4, 2I7I (I970)

68 RUTTER A.W. et WARHURST E., Trans. Faraday Soc., 64, 2338 (I968)

69 CHABEREK S. et MARTELL A.I. "Organic Sequestering Agents" p. 24 Jonh Willey and Son, New-York (I954)

70 VAN UITERT L.G. et FERNELUIS W.C., J. Am. Chem. Soc., 76, 379 (I954)

7I KOTIAKOV F.I. "Osnovy fiziki neftianov· prom. Moscou (I956)

72 ANIANSSON L., J. Phys. Chem., 55, I286 (I95I)

73 DE HEAULME M., HENDRIKX Y., LUZATTI A. et TER-MINASSIAN-SARAGA L. J. Chim. Phys., 64, I363 (I967)

74 WILHELMY L., Ann. Phys., II9, I77 (I863)

75 HERZBERG W.J. et MARIAN J.E., J. Colloid and Interface Sci., 33 I6I (I970)

76 HERZBERG W.J., MARIAN J.E. et VERMEULEN T., J. Colloid and Interface Sci. 33, I64 (I970)

77 PETKE F.D. et RAY B.R., J. Colloid and Interface Sci., 3I, 2I6 (I969)

78 WU S., J. Phys. Chem., 72, 3332 (I968)

79 LANGMUIR I., J. Amer. Chem. Soc., 40, I36I (I9I8)

80 BEACOM S.E. et WEDEL R.G., J. Colloid and Interface Sci., 34, 375 (I970)

8I KETELAAR J.A. "Liaisons et propriétés chimiques" chapt. 3 et 5, Dunod, Paris (I960)

82 REED T.M. J. Phys. Chem., 59, 428 (I955)

83 DEMBINGH K.G., Trans. Faraday Soc., 36, 936 (I940)

84 MC CLELLAN A.L. "Tables of Experimental Dipole Moments" W.H. Freeman and Co. San Francisco and London (I963)

85 GABARA W. et POREJKO S., J. Polymer Sci., A,5, I547 (I967) ibid. I539.

86 HELFFERICH F. "Ion Exchange" Mc Graw-Hill, New-York (I962)

87 GREGOR H.P., J. Amer. Chem. Soc., 73, 642 (I95I)

88 PEPER K.W., REICHENBERG D. et HALE D.K.; J. Chem. Soc., 3I29 (I952

89 LANG J.L., PAVELICH W.A. et CLAREY H.D., J. Polymer Sci., A, II23 (I963)

90 JOSHI R.M., Macromol. Chimie, 53, 33 (I962)

9I GABARA W., POREJKO S., KULESZA J., J. Polymer Sci., A 5, I563 (I967)

92 GABARA W., POREJKO S., Polimery, I2, I5I (I967; ibid. I96

93 ZURAKOWSKA-ORSZAGH J., GABARA W., Nukleonika, 9, 669 (I966)

94 KARTUM G. et BOCKRIS J. O'M, "Electrochemistry" vol. II Elsevier Publishing Co. New-York (I95I)

95 BARRER R.M., et FALCONER J.D., Proc.Roy. Soc., A.236, 227 (I956)

96 YAMAUCHI A., MATSUBARA A., KIMIZUKA H. et ABOOD L.G., Biochim. Biophys. Acta, I50, I8I (I968)

97 STRAUSS U.P. et LIFSON S., J. Polymer Sci.,A 2, 466I (I964)

98 KRAKAUER H., Biopolymers, I0, 2459 (I97I)

99 LEVINES S., MINGINS J. et BELL G.M., J. Phys. Chem. , 67, 2095 (I963)

I00 RICE S.A. et NAGASAWA M., "Polyelectrolyte Solutions"; p. 46I, Academic Press, New-York, London (I96I)

101 PLAISANCE M. et TER-MINASSIAN-SARAGA L., J. Colloid and Interface Sci., 38, 489 (I972)

102 TSUTSUMI K. et TAKAHASHI, J. Phys. Chem., 74, 27I0 (I970)

103 HARNED H.S. et OWEN B.B., "Physical Chemistry of Electrolytic Solutions" p.73I et 735 ACS Monograph N.I37

I04 CALDWELL P.C. "Calcium and cellular function" p.I0 Mac.Millan and Co Ltd., London (I970)

105 Stability Constats of Metal-Ion Complexes the Chemical Soc. Bulington House, London (I964)

F I G U R E S

et

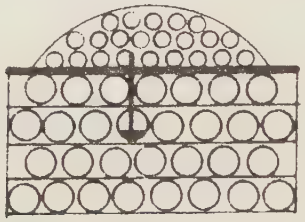
T A B L E A U X

Fig. I - 1

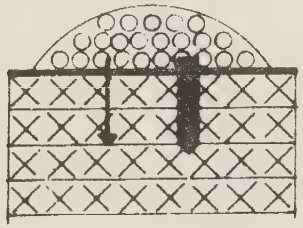
Schéma représentant l'ensemble des forces agissant à l'interface solide - liquide / A, B, C /

Flèche en trait fin - forces de type "physique"
Flèche en trait gras - forces de type "chimique"

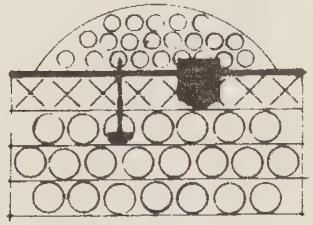
Equilibre des forces à l'interface solide - liquide - vapeur / D /



A



B



C

○ MOLECULE D'UN LIQUIDE

◯ MOLECULE NEUTRE D'UN SOLIDE

⨯ MOLECULE POLAIRE D'UN SOLIDE

D

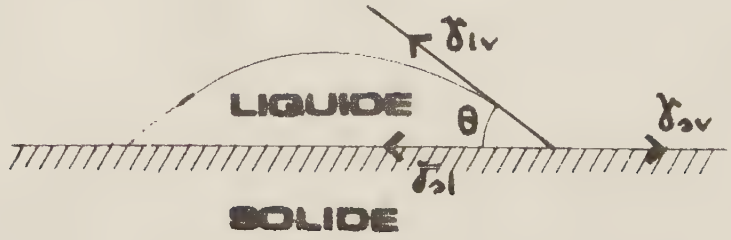


Fig. II - 1

Appareil de mesure de l'angle de raccordement.

APPAREIL DE MESURE DE L'ANGLE DE RACCORDEMENT

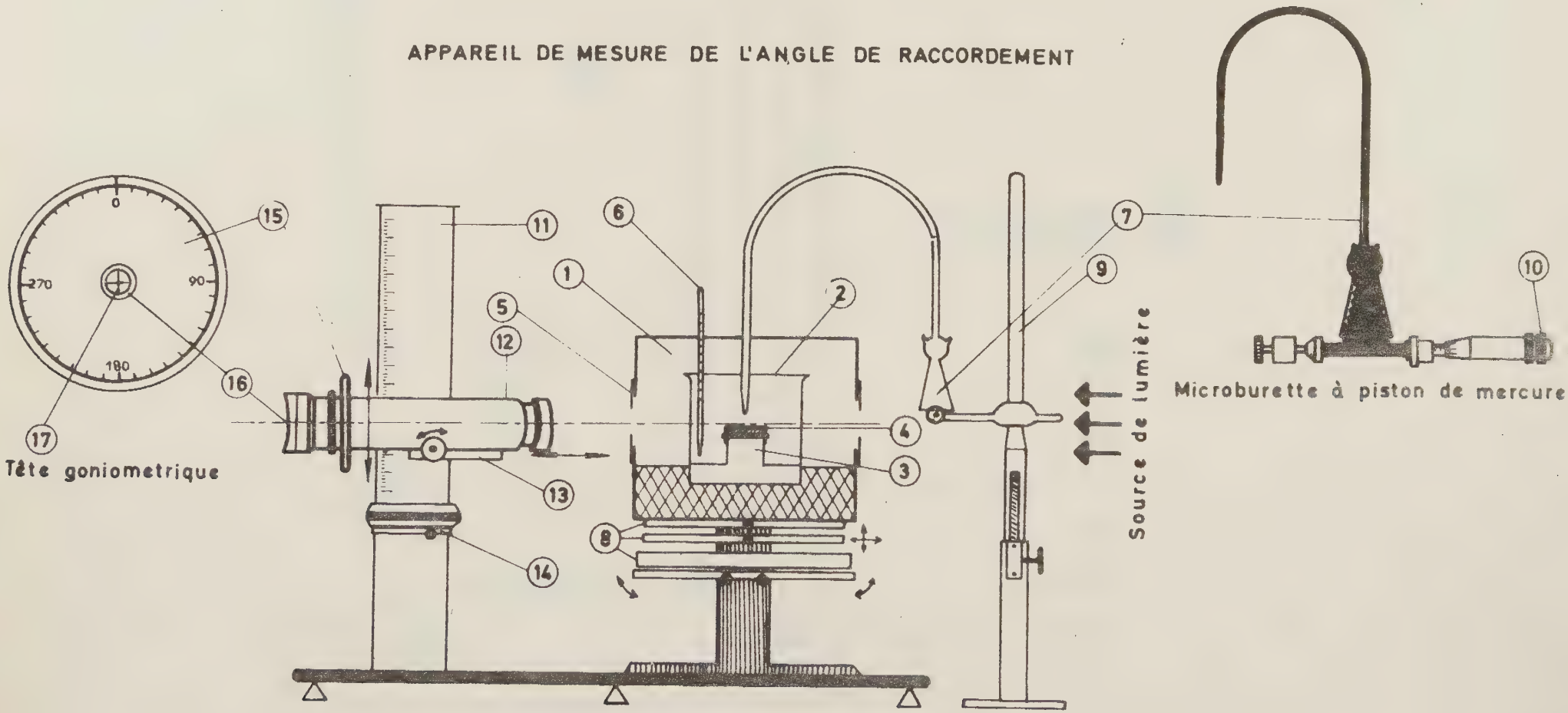


Fig. II - 2

Dispositif pour le dosage radiochimique des sites polaires

G - compteur Geiger, P - échantillon du polymère,
F - cache en teflon, C - cristallisoir, PC - porte cristallisoir
Ca - ions $^{45}Ca^{++}$

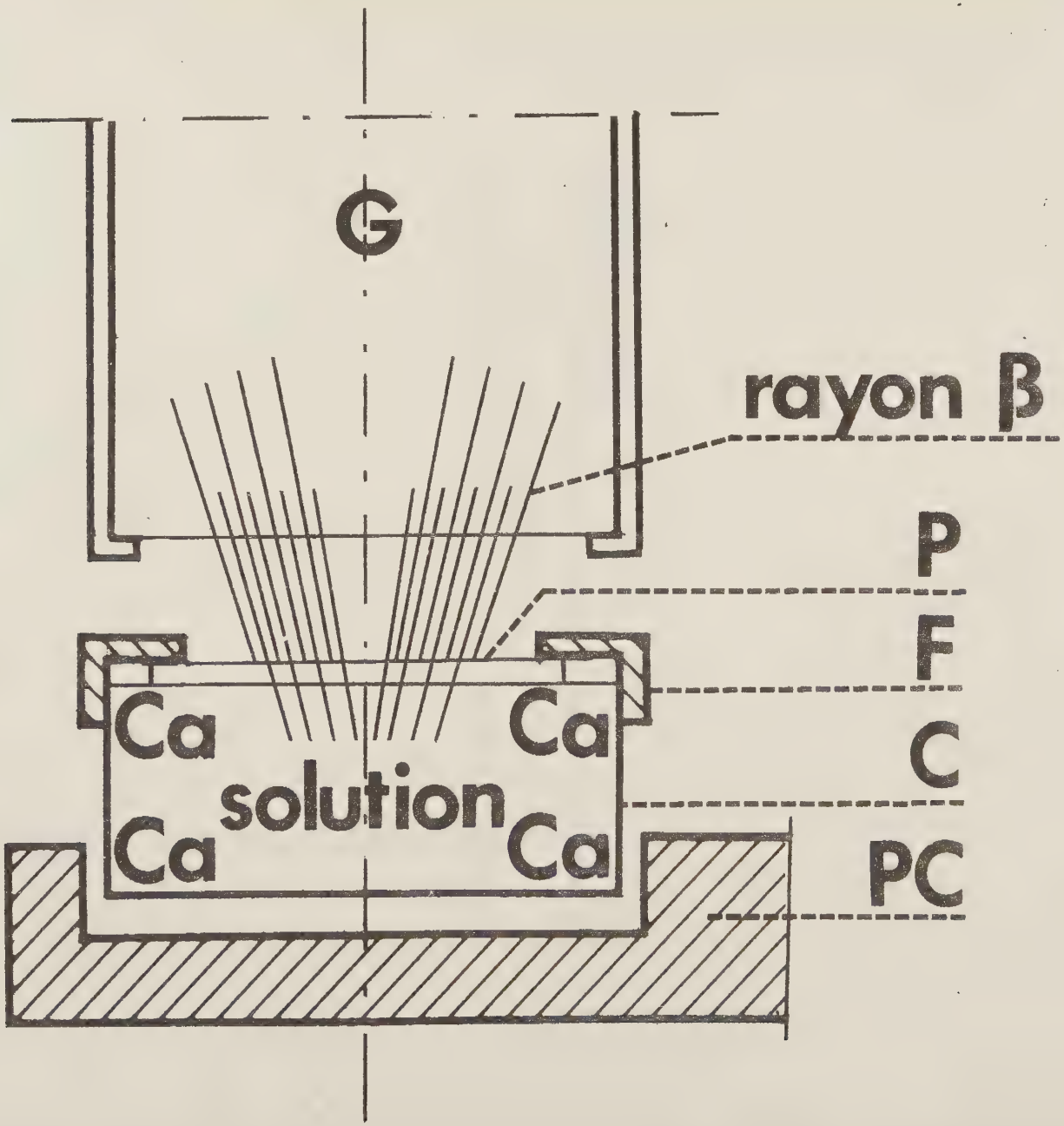

G
rayon β
P
F
C
PC
Ca
Ca
solution
Ca
Ca

Fig. II - 3

a. Activité totale mesurée A_t et activité du support A_o en fonction de la concentration

b. Courbe de conversion de l'activité mesurée en densité superficielle.

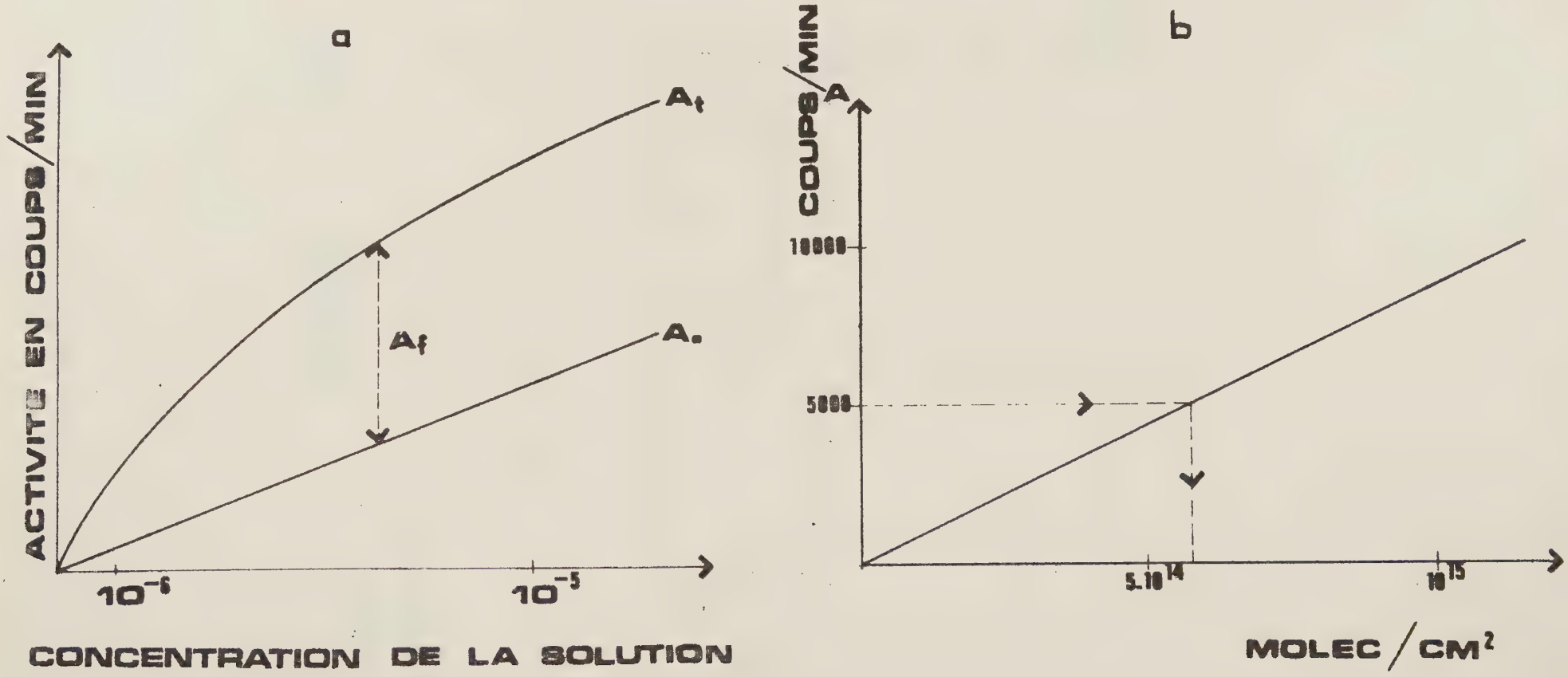

a
ACTIVITE EN COUPS/MIN
A_t
A_f
A_o
10^{-6}
10^{-5}
CONCENTRATION DE LA SOLUTION
b
COUPS/MIN
A
10000
5000
5.10^{14}
10^{15}
MOLEC / CM^2

Fig. II - 4

Angle de raccordement sur un polyéthylène non-oxydé en fonction du volume de la goutte.

1) eau 2) formamide 3) iodure de méthylène
4) glycol propylénique 5) glycol éthylénique
6) o - toluidine 7) dibutyl phtalate 8) 1,4 dioxane

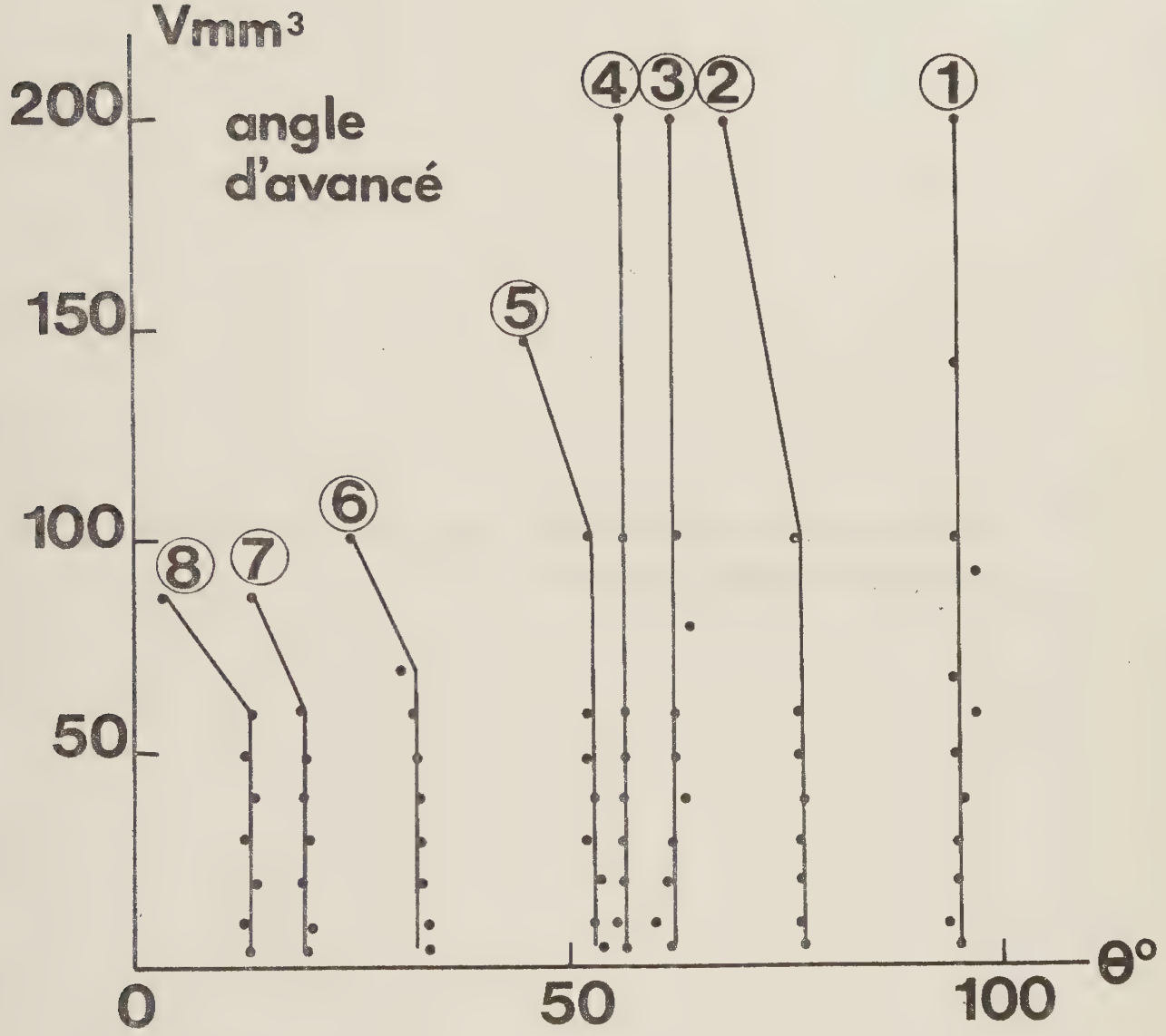

Vmm³
200
150
100
50
angle
d'avancé
1
2
3
4
5
6
7
8
0
50
100
θ°

Fig. II - 5

Effet de la concentration du $KClO_3$ sur l'angle de raccorderent en fonction du temps d'irmersion 25°C.

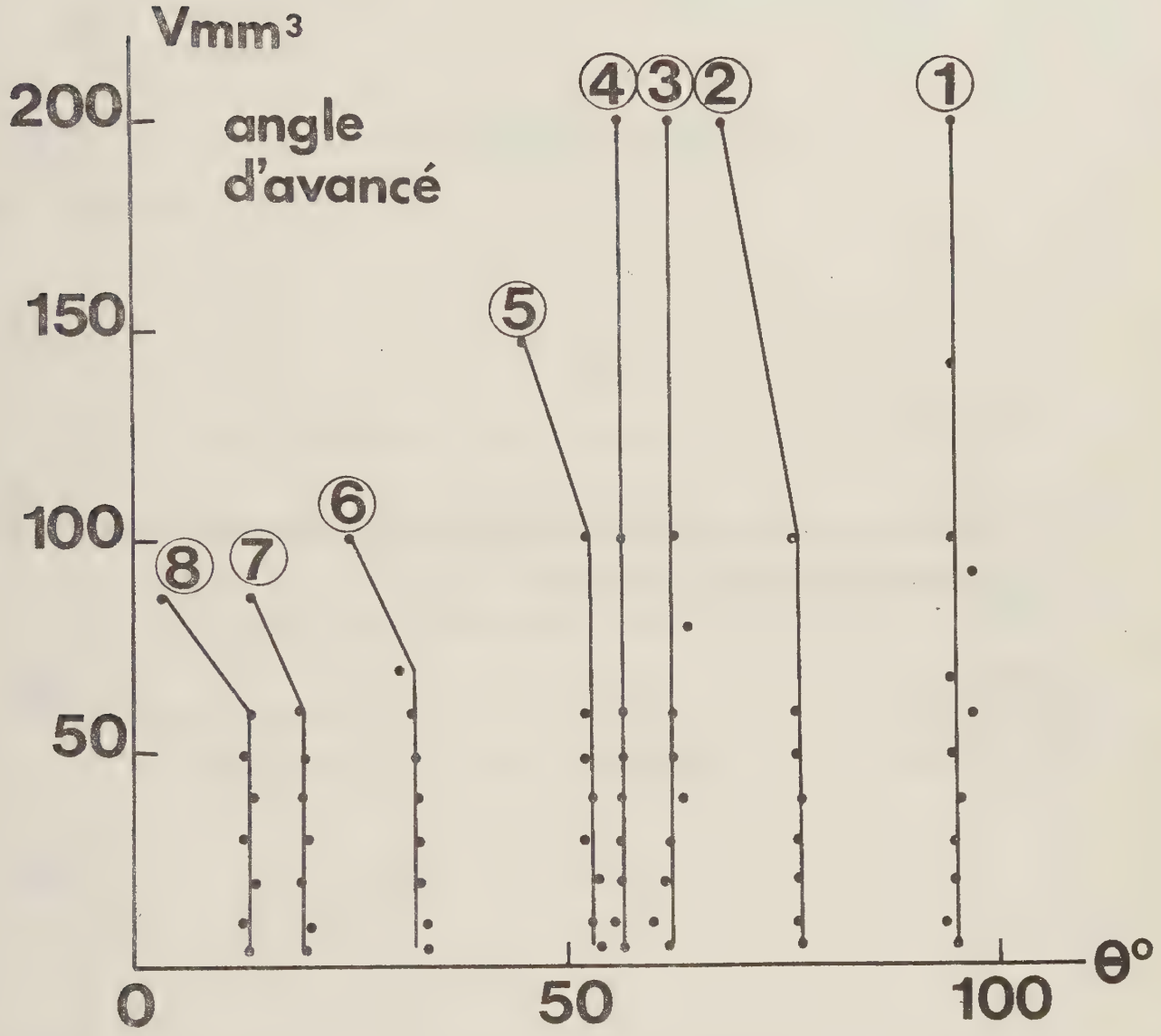

Vmm³
200
150
100
50
angle
d'avancé
1
2
3
4
5
6
7
8
0
50
100
θ°

Fig. II - 5

Effet de la concentration du $KClO_3$ sur l'angle de raccordement en fonction du temps d'immersion 25°C.

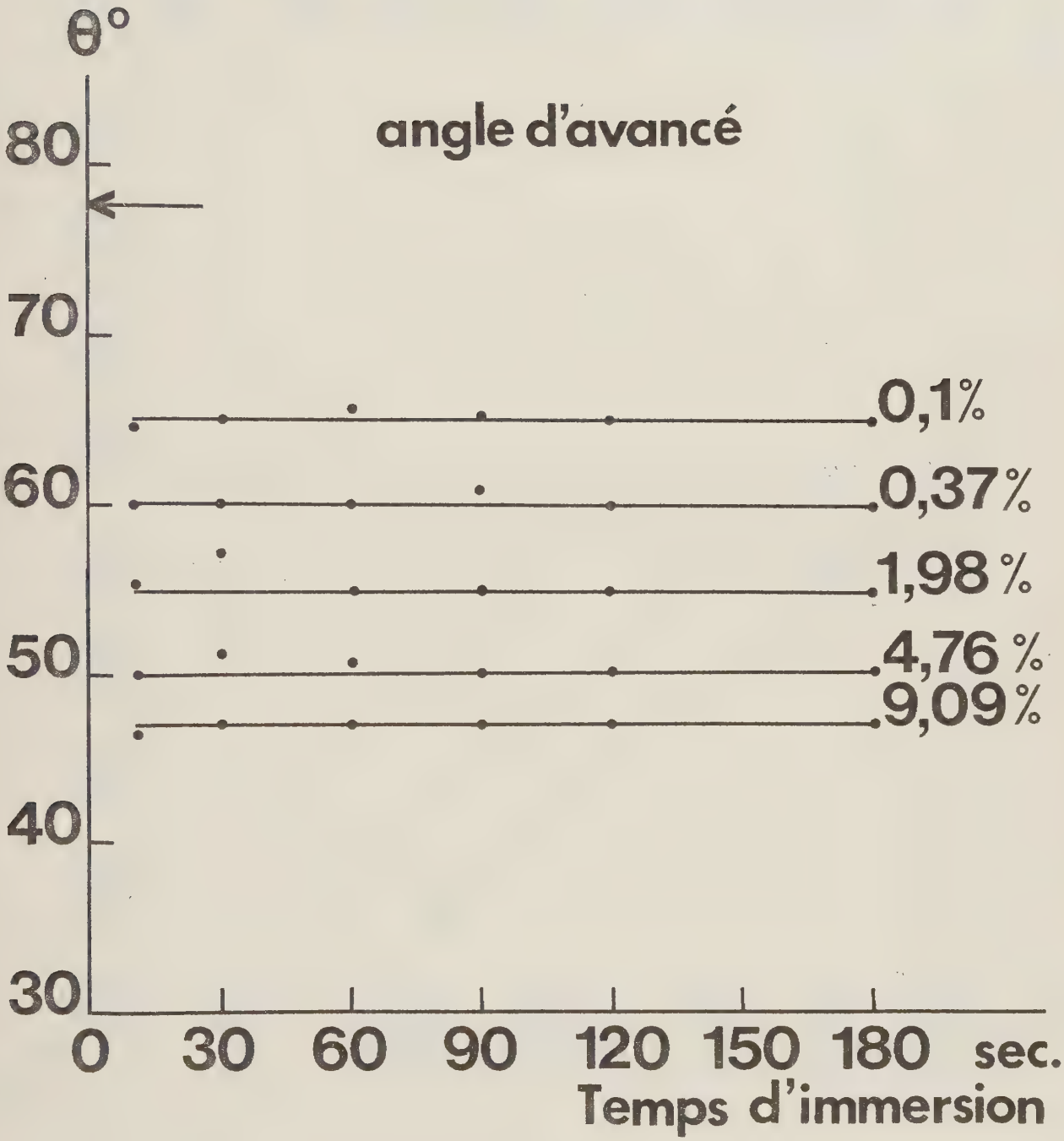

θ°
angle d'avancé
80
70
60
50
40
30
0,1%
0,37%
1,98%
4,76%
9,09%
0
30
60
90
120
150
180
sec.
Temps d'immersion

Fig. II - 6

Angle de raccordement θ et $\cos\theta$ en fonction de la tension superficielle γ_l des liquides de référence.

1) polyéthylène brut

2) polyéthylène oxydé (9,09% $KClO_3$ dans H_2SO_4, 30 sec, 20°C)

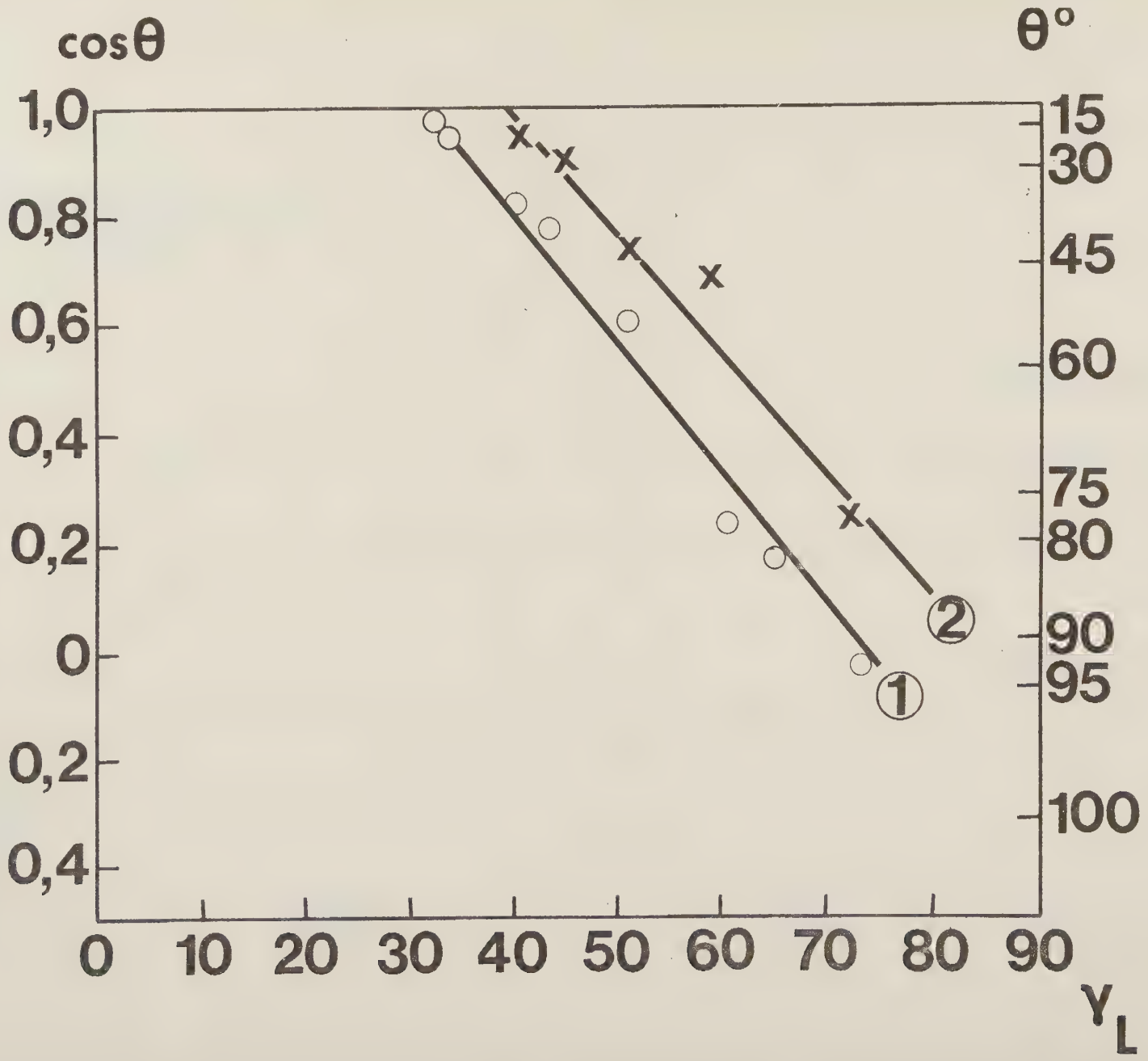

cosθ
θ°
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0,2
0,4
15
30
45
60
75
80
90
95
100
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
γL
①
②

Fig. II - 7

Isothermes d'adsorption de ^{45}Ca à l'interface solution - polyéthylène oxydé.

δ - densité superficielle des ions Ca^{++} en fonction de la concentration du $CaCl_2$ en solution. Trois mélanges oxydants; 20°C, 30 sec.

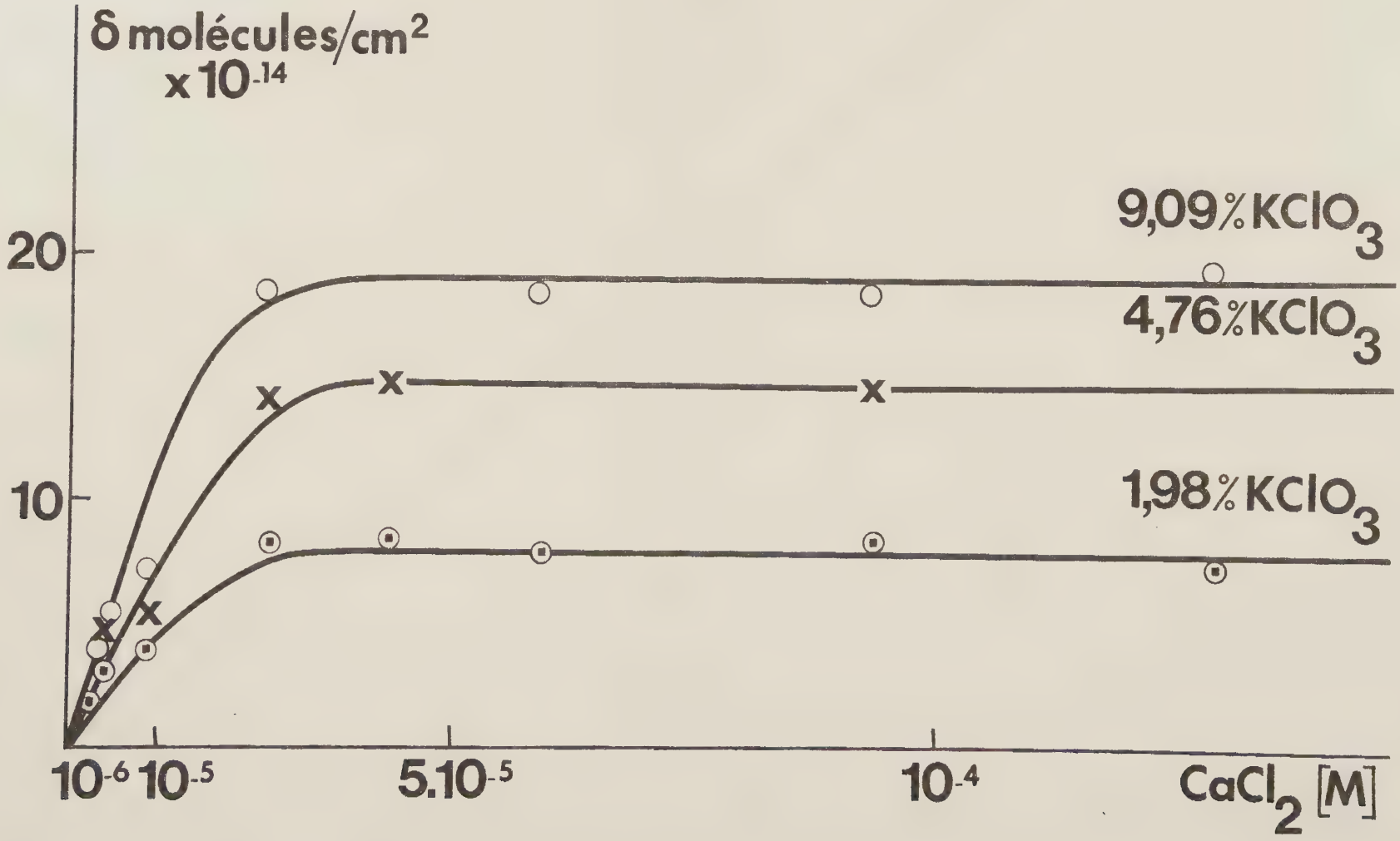

δ molécules/cm²
x 10⁻¹⁴
20
10
9,09% KClO3
4,76% KClO3
1,98% KClO3
10⁻⁶ 10⁻⁵ 5.10⁻⁵ 10⁻⁴
CaCl2 [M]

Fig. II - 8

Densité superficielle de sites polaires en fonction de la concentration de $KClO_3$ (% en poids) dans un mélange oxydant : 20°C, 30 sec.

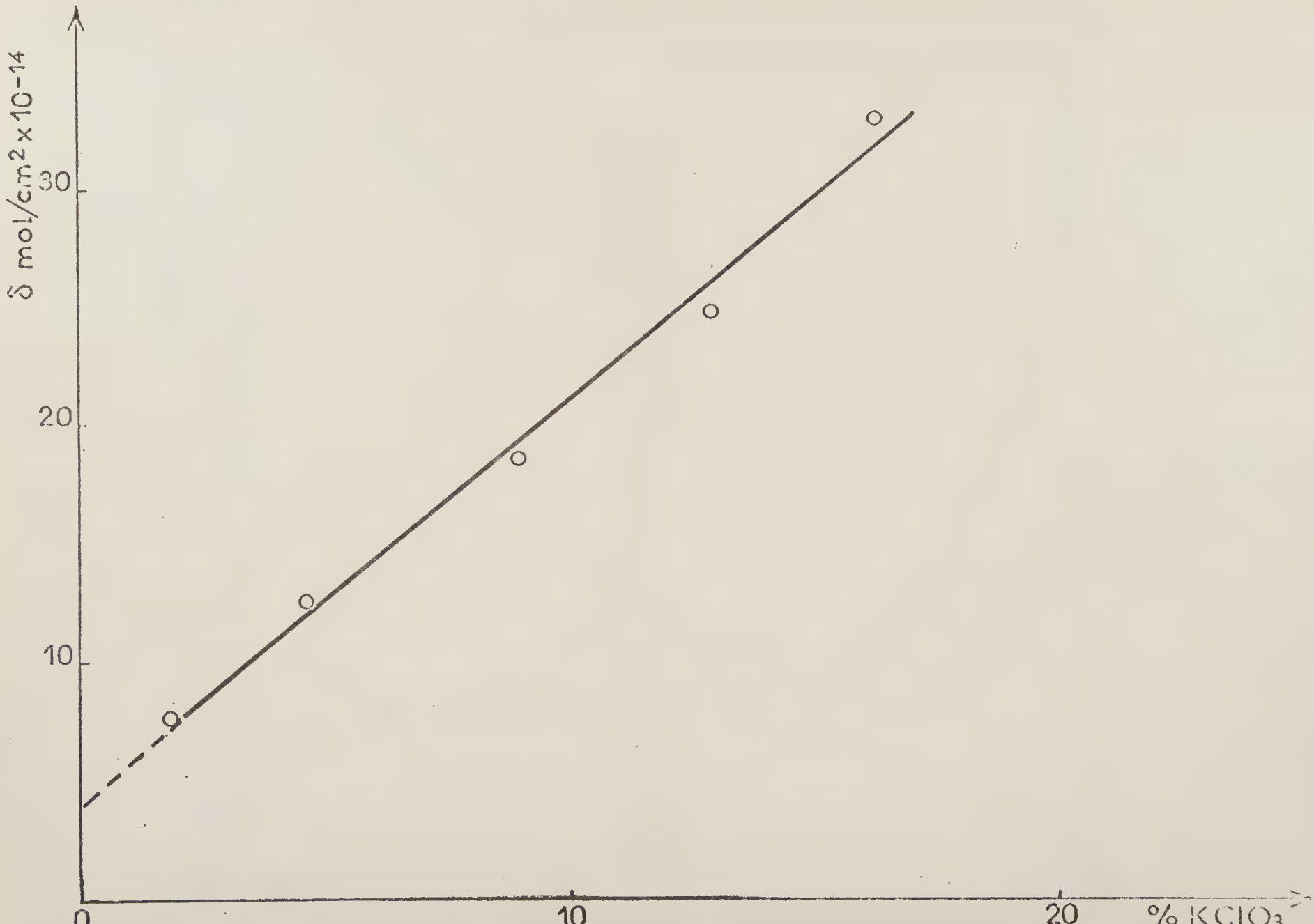

δ mol/cm² x 10-14
30
20
10
0
10
20
% KClO3

Fig. II - 9

Tension superficielle de mélanges décaline-iodure de méthylène en fonction de la concentration d'iodure de méthylène dans un mélange (fraction volumique).

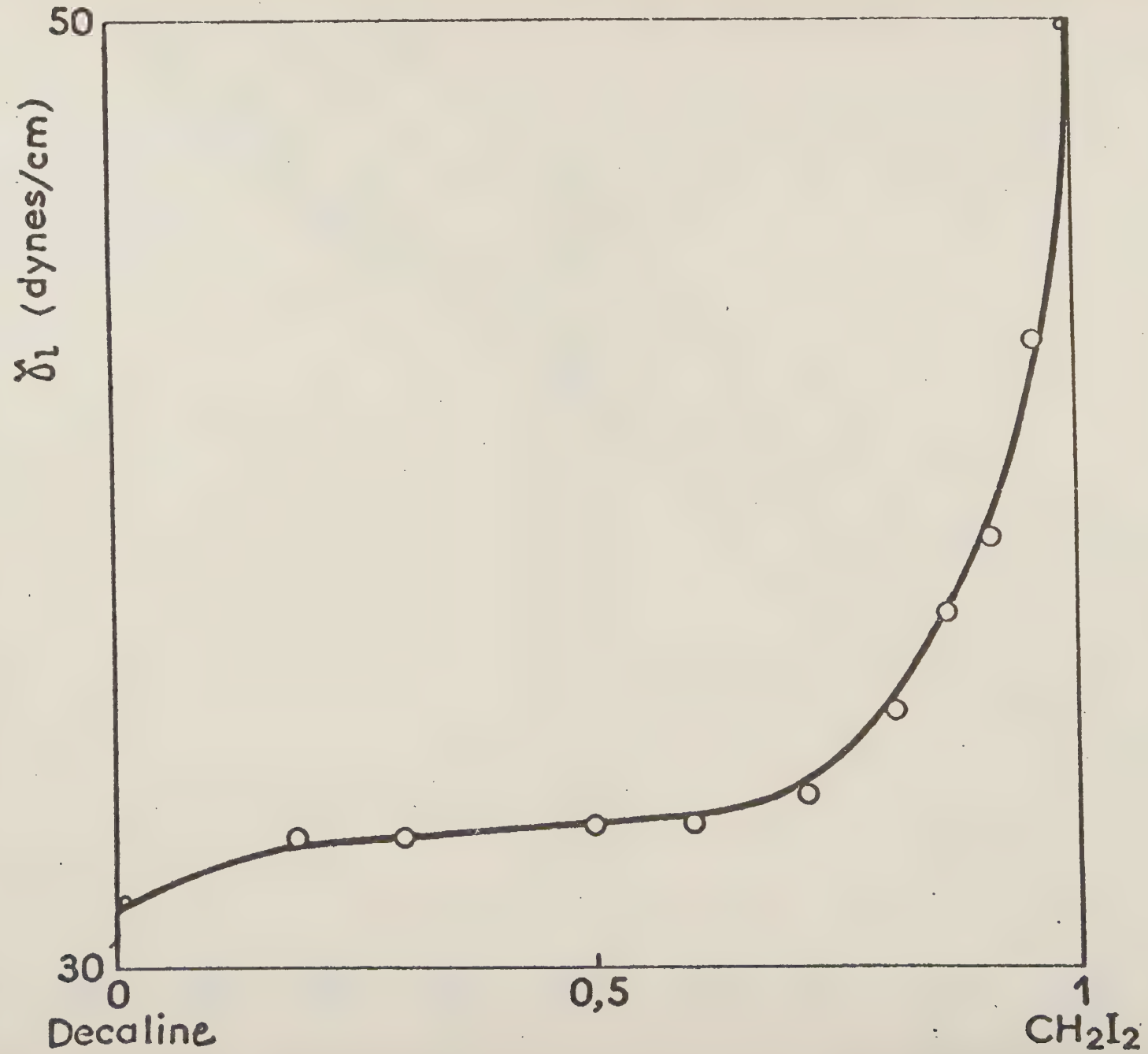

50
30
γ_1 (dynes/cm)
0
0,5
1
Decaline
CH_2I_2

Fig. II - 10

Angles de raccordement ($\cos\theta$) en fonction de la tension superficielle de mélanges décaline - iodure de méthylène pour des films de polyéthylène avec des taux d'oxydation différents.

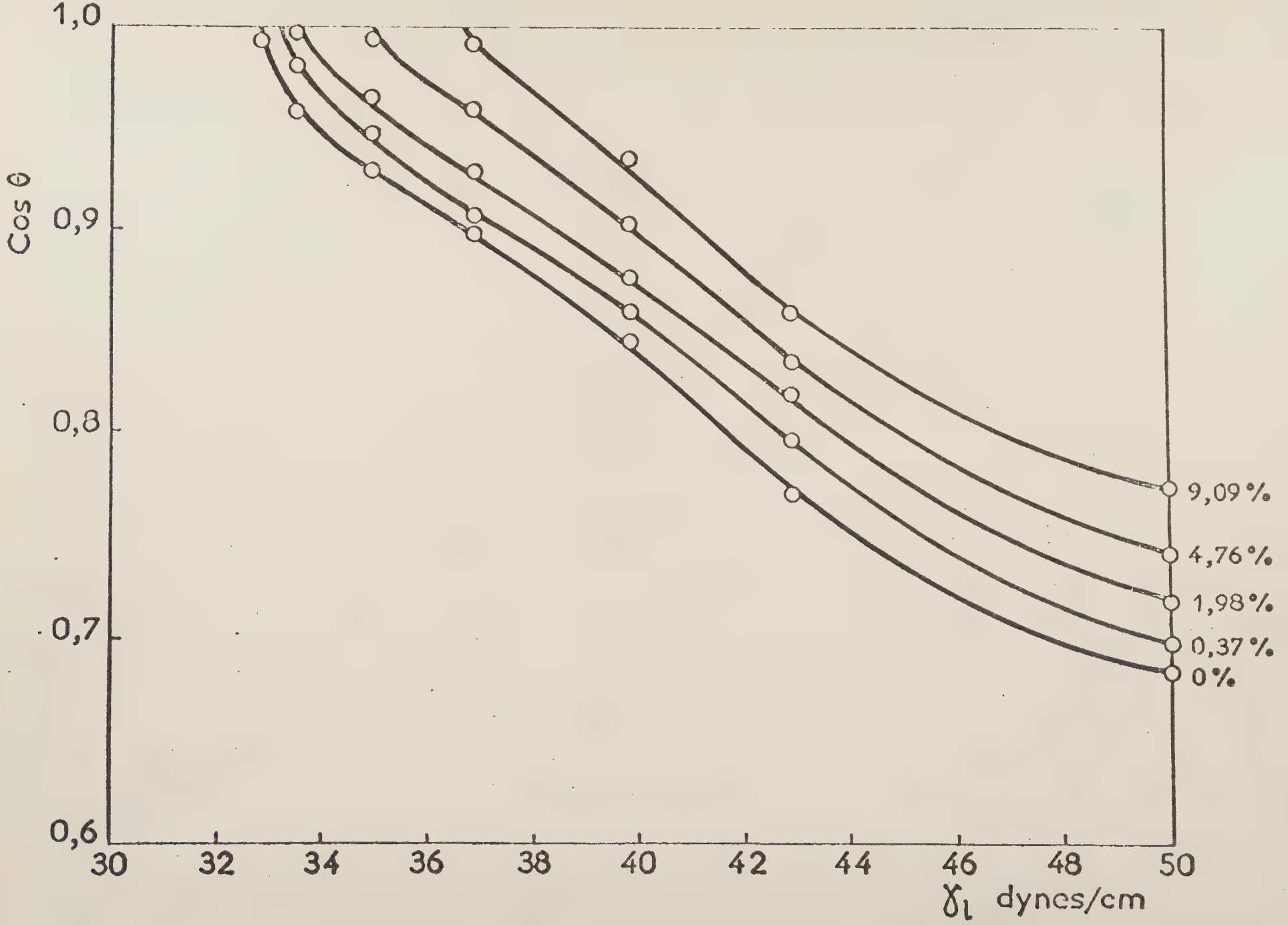

1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
Cos θ
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
γl dynes/cm
9,09 %
4,76 %
1,98 %
0,37 %
0 %

Fig. II - 11

Vérification de l'équation de LANGMUIR (II-2) pour des isothermes de la fig. II-7.

C/δ.10^11
60
100
150
10^-4
5.10^-3
10^-3
10^-2
C/δ.10^21
20
40
80
11%
6%
3%

Fig. II - 12

Travaux d'adhésion de différents mélanges décaline - iodure de méthylène (5, 10, 15, 20, 30% de décaline) en fonction de la densité des groupes polaires (δ) sur le polyéthylène oxydé.

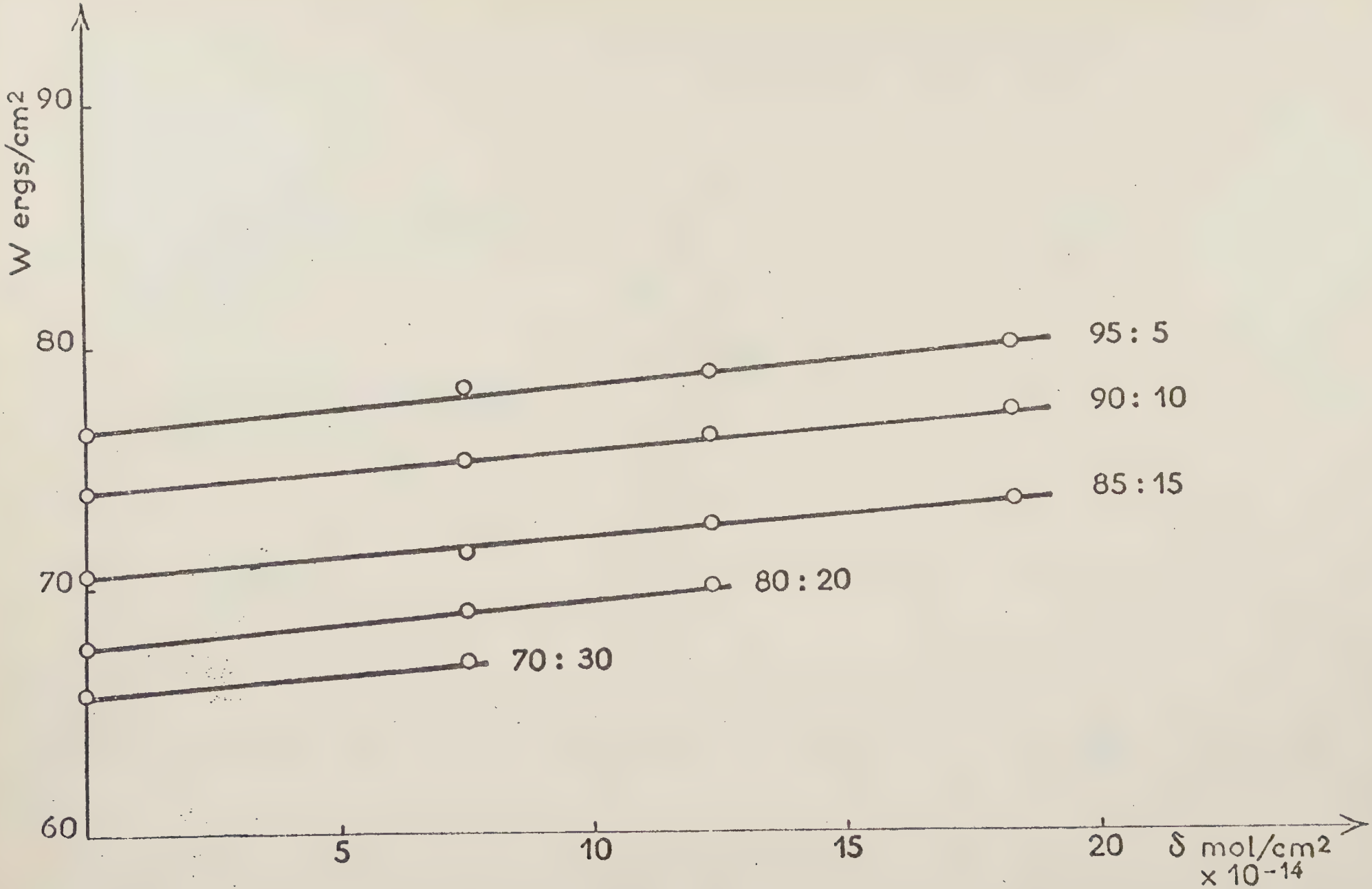

W ergs/cm²
90
80
70
60
95 : 5
90 : 10
85 : 15
80 : 20
70 : 30
5
10
15
20
δ mol/cm²
× 10⁻¹⁴

Fig. II - 13

Travaux d'adhésion eau - polyéthylène oxydé (1) et iodure de méthylène - polyéthylène oxydé (2) en fonction de la densité des groupes polaires.

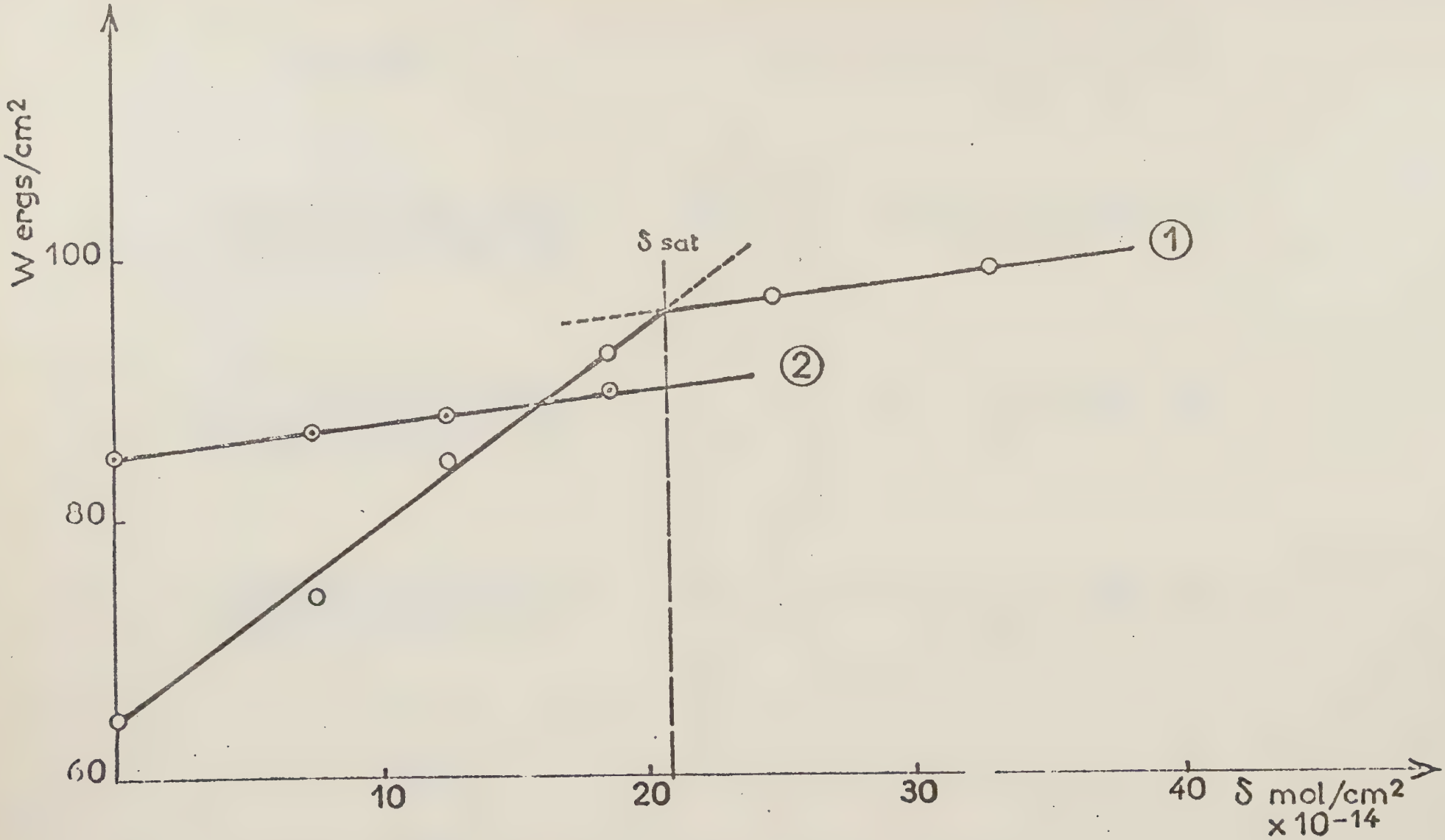

W ergs/cm²
100
80
60
δ sat
①
②
10
20
30
40
δ mol/cm²
x 10⁻¹⁴

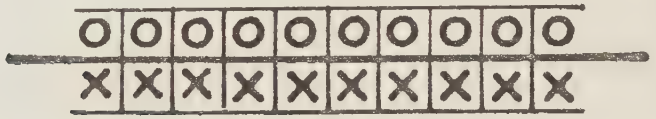
Fig. 11 - 14

Modèle de mouillage par un liquide pur du polyéthylène oxydé et non-oxydé.

W° et $\cos\theta^{\circ}$ - polyéthylène non-oxydé

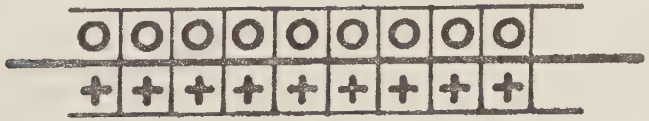
W' et $\cos\theta'$ - polyéthylène oxydé

Model



$\delta = 0$ $\quad W^0 = \gamma_l (\cos\theta^0 + 1)$

$W = \gamma_l (\cos\theta + 1)$



$\delta = \delta_{sat}$ $\quad W' = \gamma_l (\cos\theta' + 1)$

x CH_2

\+ C=O

o H_2O

Fig. II - 15

Travail d'adhésion eau - polyéthylène oxydé en fonction de la concentration relative des groupes polaires à l'interface réelle solide - liquide (calculé selon Eq. II - 10)

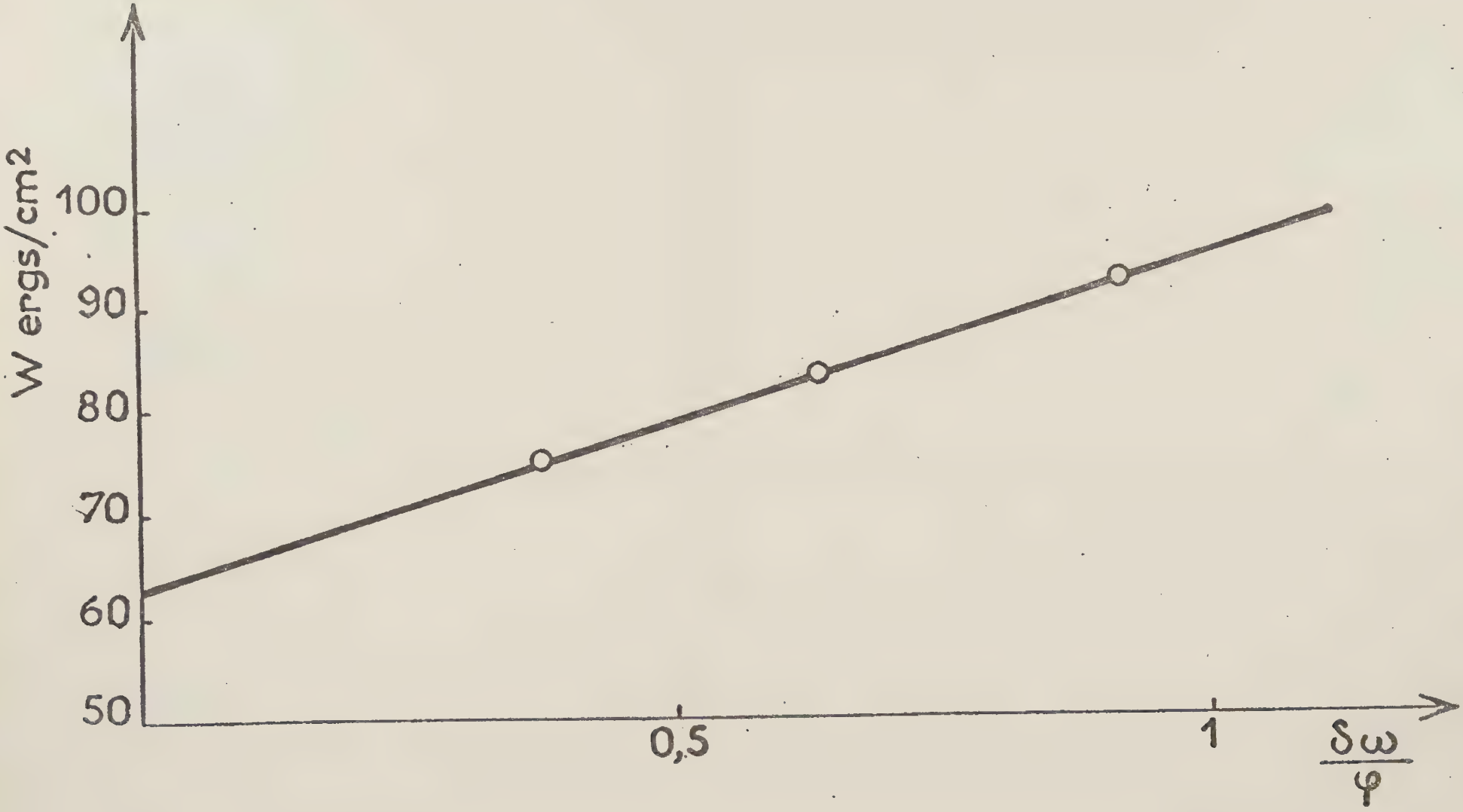

W ergs/cm2
100
90
80
70
60
50
0,5
1
δω
φ

Fig. II - 16

Moments dipolaires des cétones aliphatiques en fonction du nombre de carbones dans le radical alkyle.

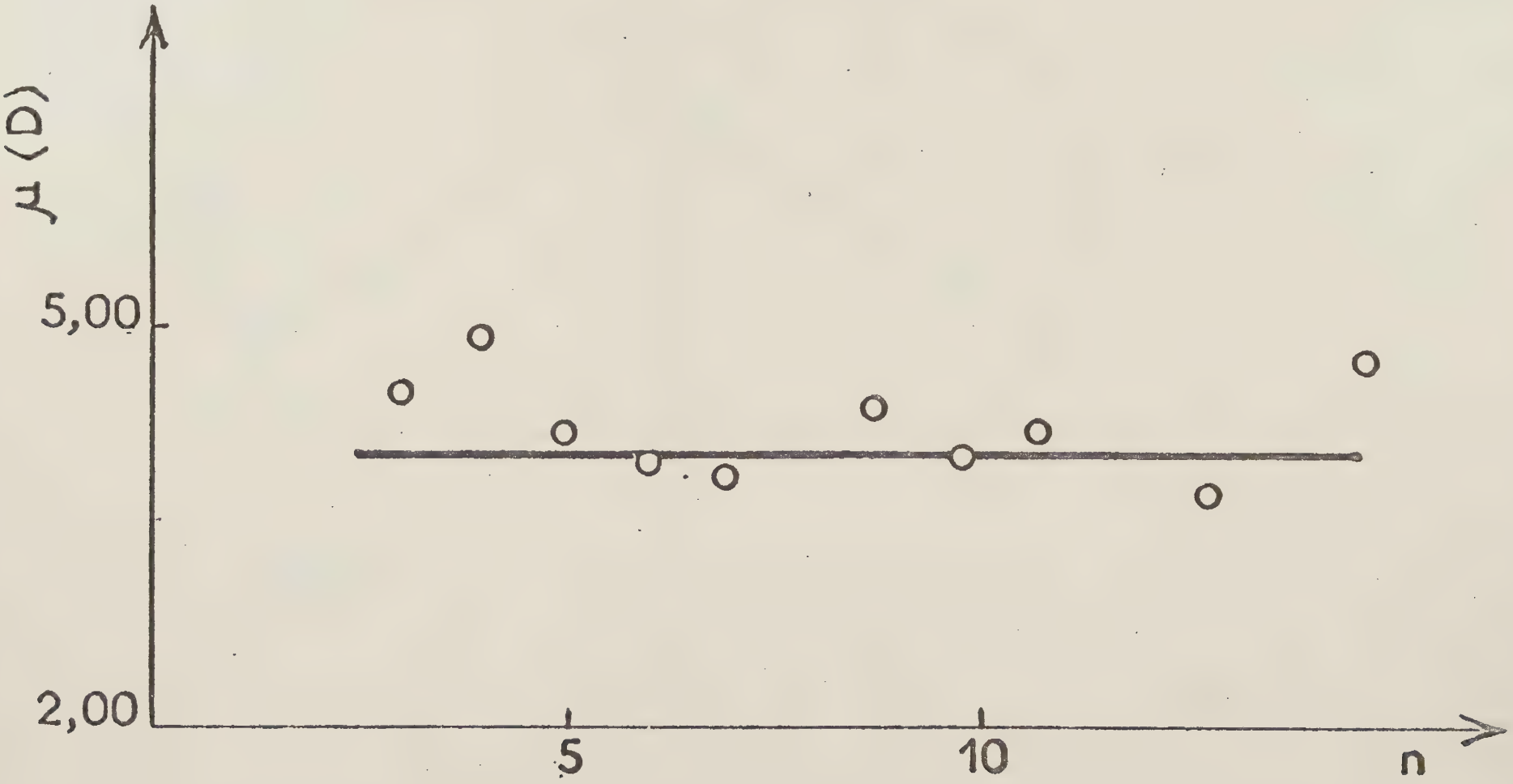
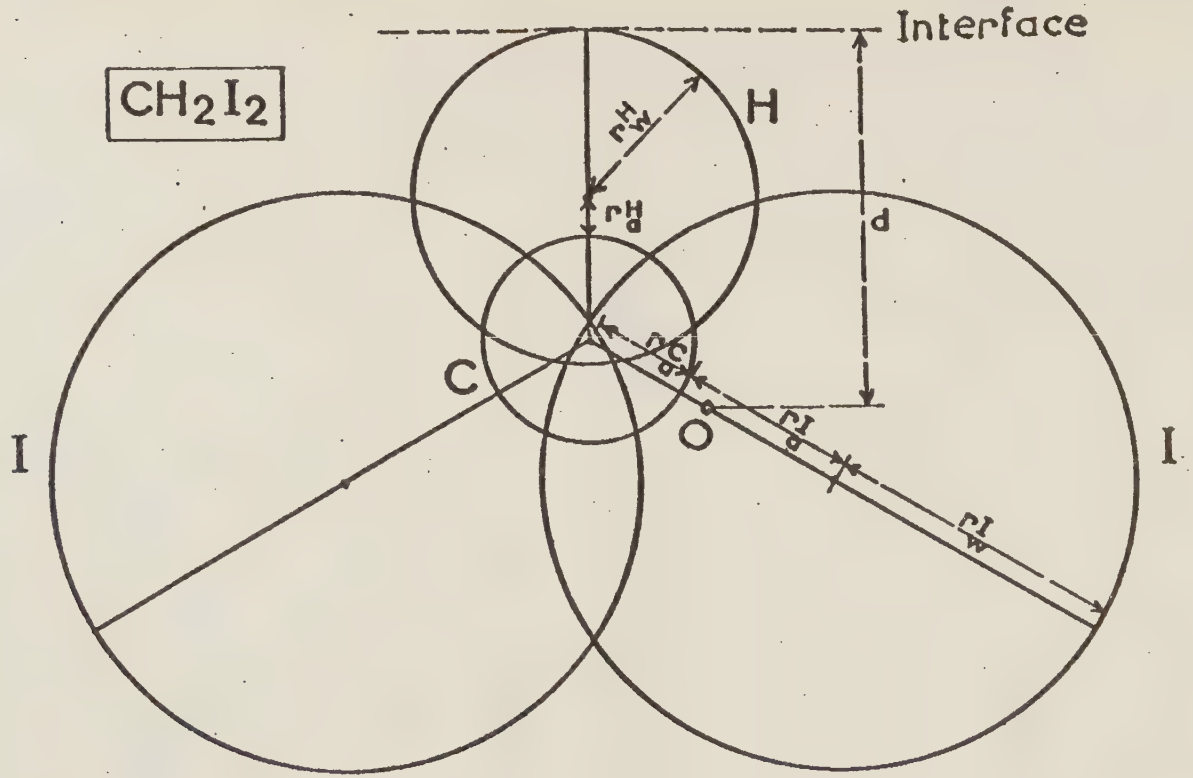
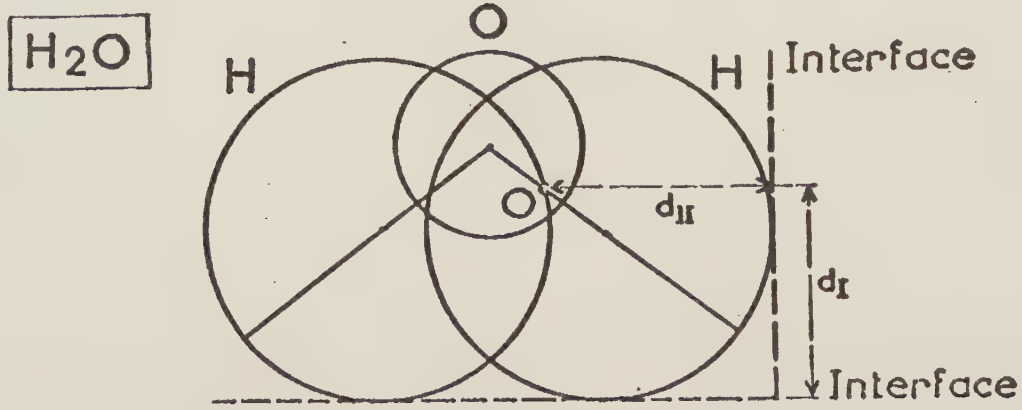

μ (D)
5,00
2,00
5
10
n

Fig. II - 17

Distances moléculaires entre le polyéthylène et l'iodure de méthylène ou l'eau.


Interface
CH_2I_2
H
r_w^H
r_d^H
d
C
r_d^C
O
I
I
r_d^I
r_w^I

(a)


H_2O
O
H
H
Interface
O
d_{II}
d_I
Interface

(b)

Fig. II - 18

Distances moléculaires entre les groupes CH_2 et C=O du polyéthylène et les molécules de liquides mouillants.

CH2
H
C
H
d
Interface
C=O
C
O
d
O
Interface

Fig. III - 1

Spectres infra-rouge du polyéthylène avant (1) et après (2) greffage.

TRANSMISSION %
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
CM⁻¹
2
1

Fig. III - 2

Photographie au microscope électronique du polyéthylène initial.

Fig. III - 3

Photographie au microscope électronique du polyéthylène greffé à l'acide maléique (temps du greffage 2 1/4 h.).

0.25 μ

Fig. III - 4

Distribution du taux de greffage des échantillons.

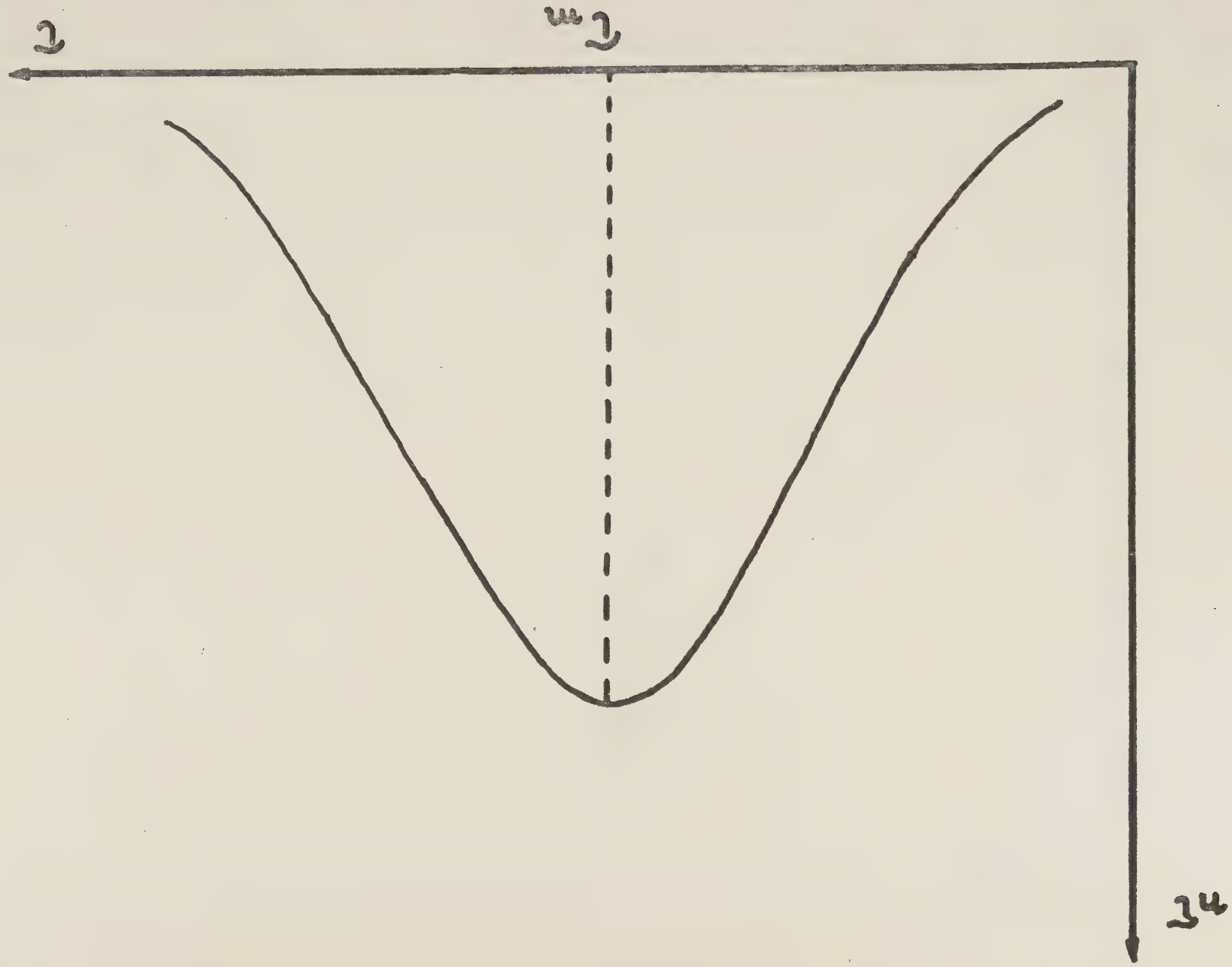

1
ω1
14

Fig. III - 5

Cinétique d'adsorption des ions Ca^{++} sur les films de polyéthylène greffé.

0
1
2
3
4
5
6
7
8
δ MOL/CM²
X 10¹⁴
0
5
10
15
TEMPS (h)

Fig. III - 6

Isothermes d'adsorption des ions Ca^{++} sur les films de polyéthylène greffé (durée du greffage 1 h.) à deux pH.
Concentration en ions Na^{+} - $6,6.10^{-3}$ M
Le point (a) correspond au cycle de désorption depuis la concentration $1,67.10^{-4}$ M (Ca) jusqu'à $1,15.10^{-5}$ M (Ca).

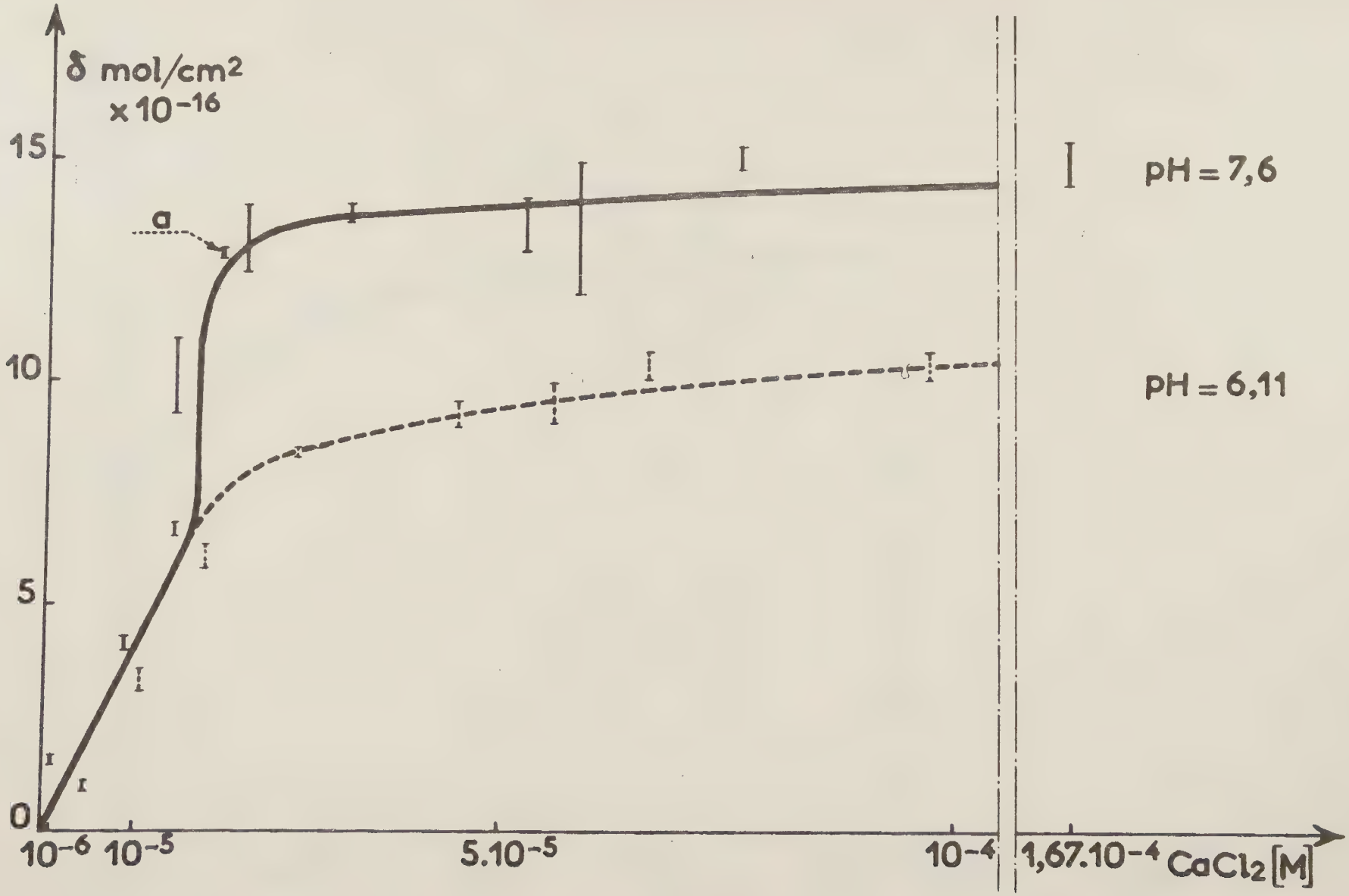

δ mol/cm²
x 10⁻¹⁶
15
10
5
0
a
pH = 7,6
pH = 6,11
10⁻⁶ 10⁻⁵ 5.10⁻⁵ 10⁻⁴ 1,67.10⁻⁴ CaCl₂ [M]

Fig. III - 7

Effet du pH sur l'adsorption des ions Ca^{++} *par le polyéthylène greffé. Concentration des ions* Na^{+} *-* $6{,}6.10^{-3}$ M

La concentration en ions Ca^{++} *était maintenue entre* $5{,}96.10^{-5}$ M *et* $8{,}6.10^{-5}$ M *dans tout le domaine de pH étudié.*

Φ *- adsorption (en pourcentage) par rapport à la valeur d'adsorption maximale à pH = 12,25 (*$[NaOH]$ *égale à* $5{,}0.10^{-2}$M *était utilisée pour maintenir ce pH).*

Φ
0,5
1,0
6,0
6,5
7,0
7,5
8,0
12,25
pH

Fig. III - 8

Déplacement des ions Ca^{++} par les ions Na^{+} à l'interface polyéthylène greffé / solution.

($\overline{\delta}$) pourcentage des ions Ca^{++} restant sur le film du polyéthylène. La concentration en ions Ca^{++} était maintenue entre $4,5.10^{-5}$ M et $5,8.10^{-5}$ M

(o) pH = 6,1 (+) pH = 7,13 (o) pH = 7,96

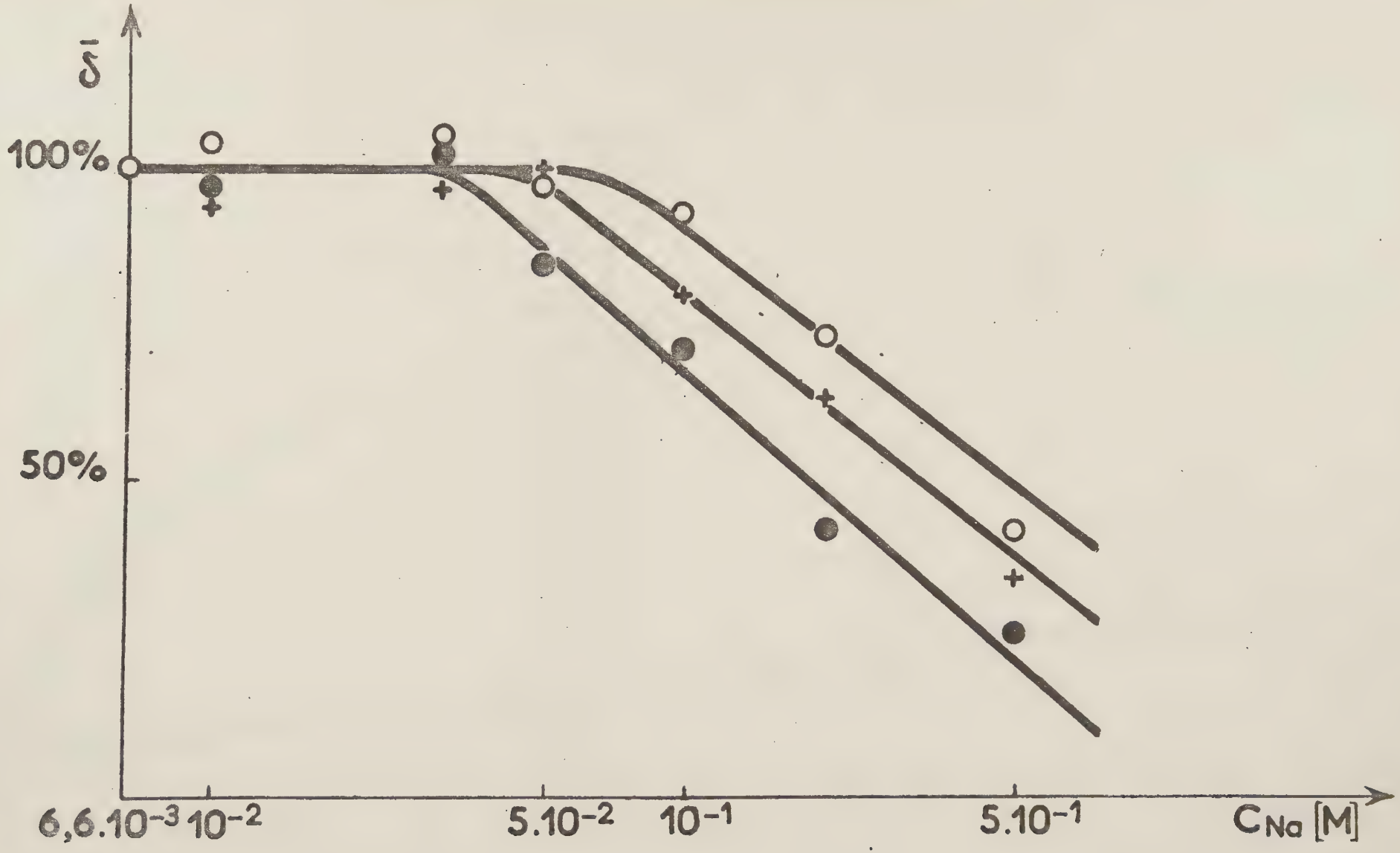

δ̄
100%
50%
6,6.10⁻³
10⁻²
5.10⁻²
10⁻¹
5.10⁻¹
C_Na [M]

Fig. III - 9

Isothermes d'adsorption des ions Ca^{++} sur les films de polyéthylène greffé (durée de greffage ? 1/4 h.) pour deux concentrations constantes en ions Na^{++} : $6,6.10^{-3}$ M et 3.10^{-1} M pH = 7,5

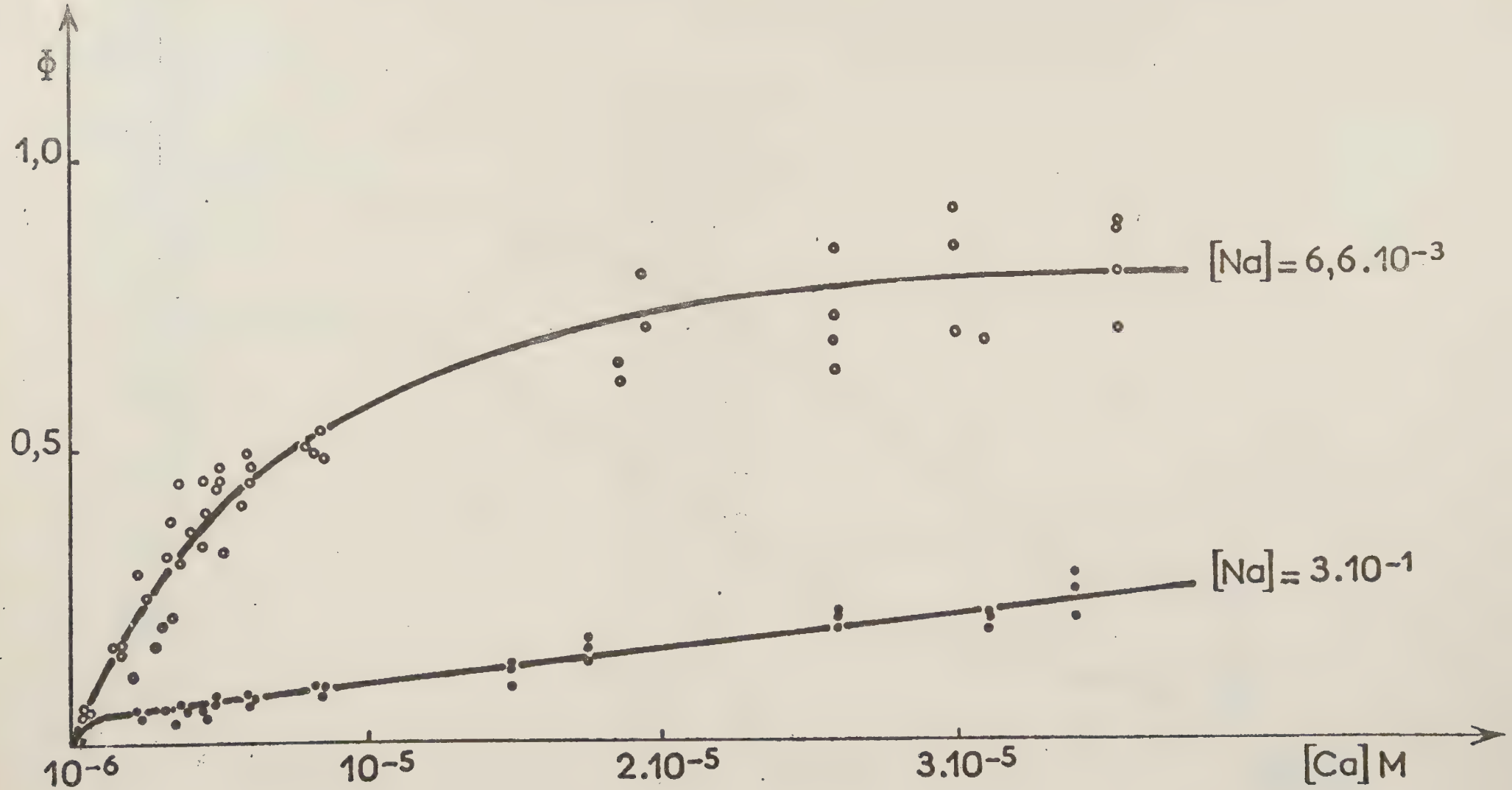

Φ
1,0
0,5
[Na] = 6,6.10⁻³
[Na] = 3.10⁻¹
10⁻⁶
10⁻⁵
2.10⁻⁵
3.10⁻⁵
[Ca] M

Fig. III - 10

Déplacement des ions Ca^{++} par les ions Na^{+} sur les films de polyéthylène greffé pendant 2 1/4 h. Deux concentrations constantes en ions Ca^{+} dans la solution sousjacente $[Ca] = 2{,}6.10^{-5}$ M (courbe 1) et $[Ca] = 8.10^{-6}$ M (courbe 2) pH = 7,5

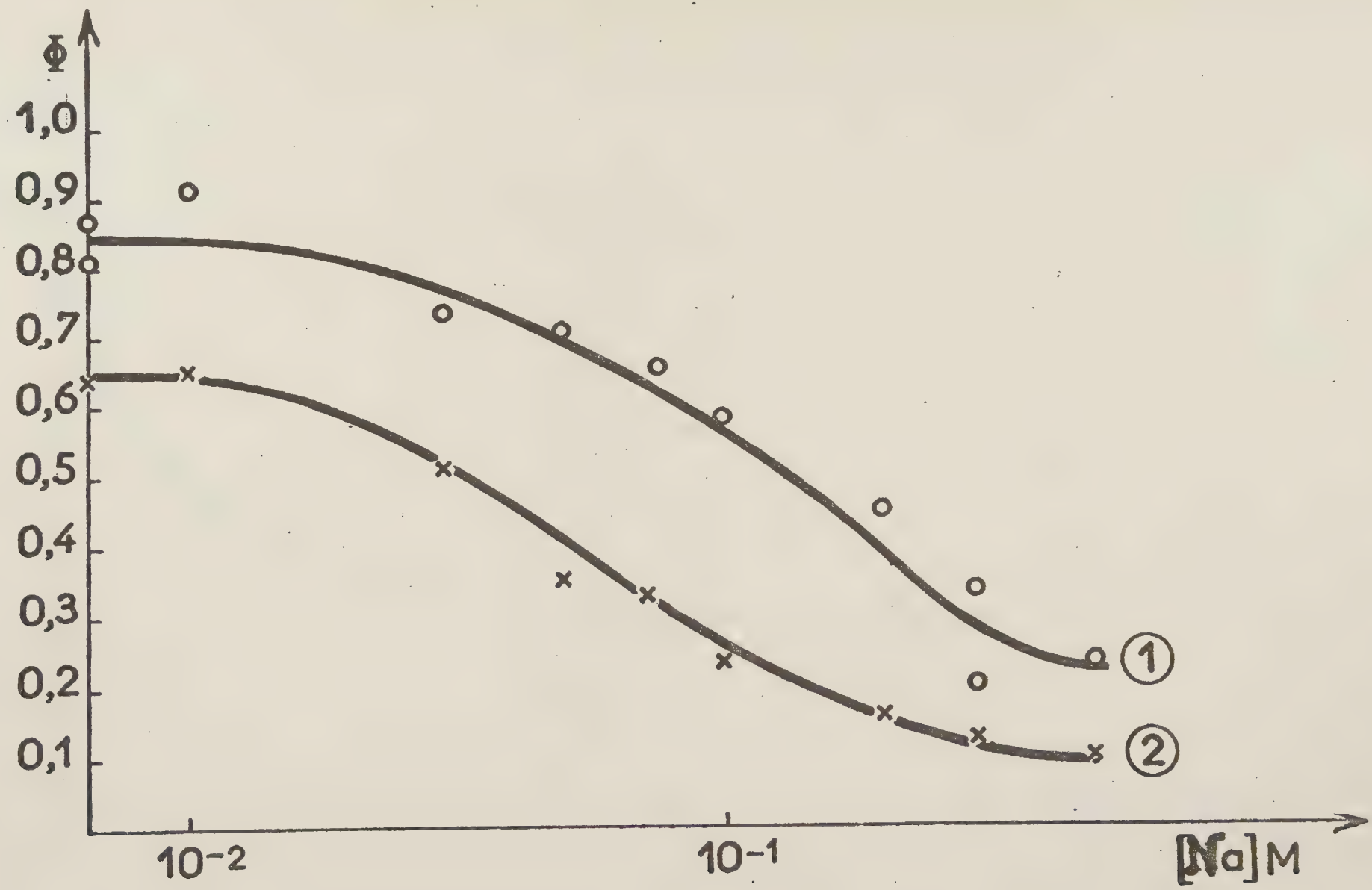

Φ
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
10⁻²
10⁻¹
[Na] M
1
2

Fig. III - 11

Cinétique d'échange isotopique entre les ions Ca^{++} *adsorbés sur le polyéthylène greffé et les ions* Ca^{++} *dans la solution sousjacente* $[Ca] = 3{,}75.10^{-5}$ M
$[Na] = 3.10^{-1}$ M

$\overline{\delta}$ - *pourcentage des ions* Ca^{++} *échangés.*

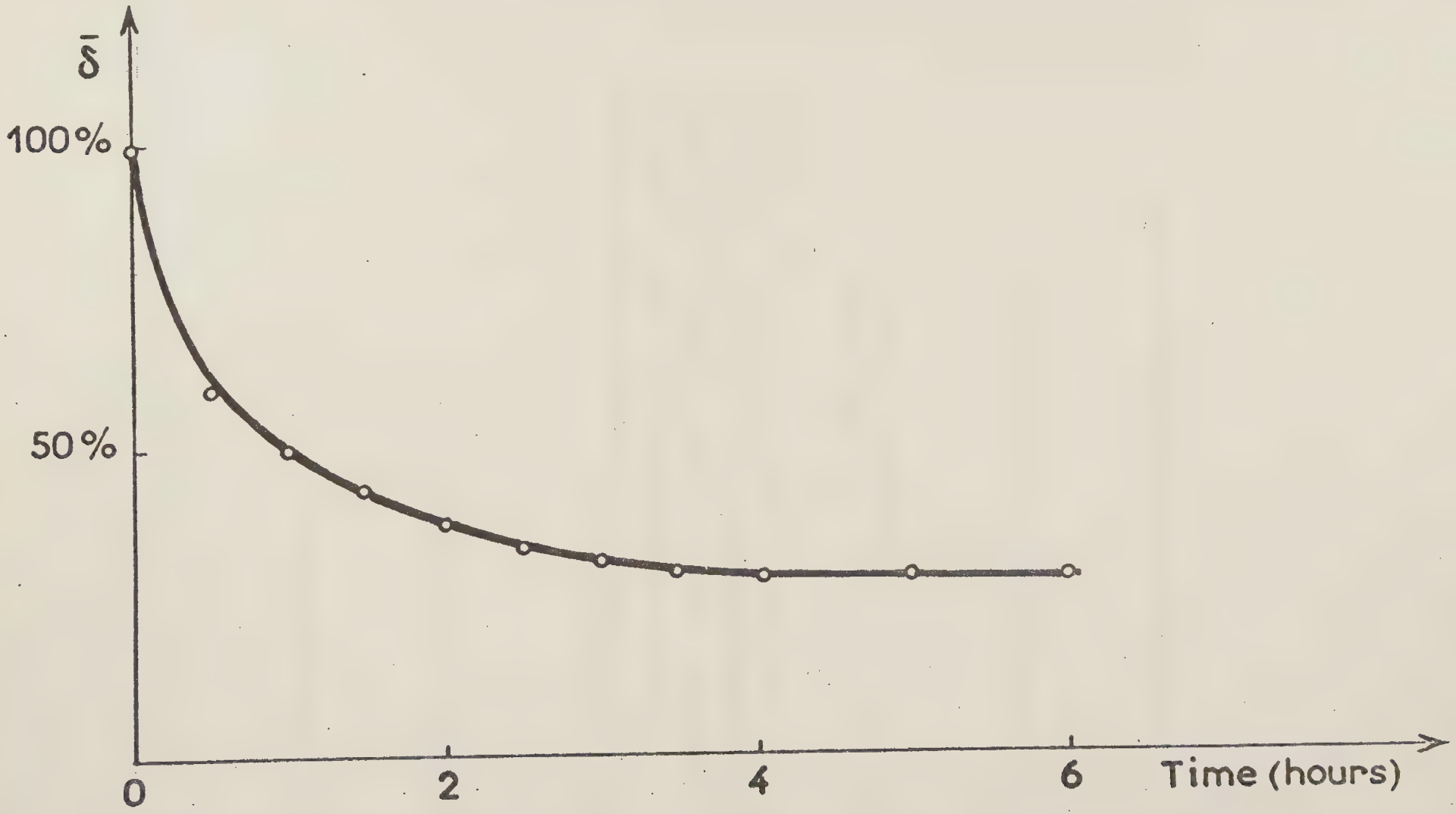

$\bar{\delta}$
100%
50%
0
2
4
6
Time (hours)

Fig. III - 12

Effet de la nature du cation sur l'adsorption des ions Ca^{++} sur les films du polyéthylène greffé pendant 2 1/4 h. Concentration en ions Ca^{++} dans les solutions sousjacentes $[Ca] = 3{,}75.10^{-6}$ M, $[M^+] = 3.10^{-1}$ M. Pour les ions $(CH_3)_4N^+$ et $(C_2H_5)_4N^+$ la solution sousjacente contenait aussi $[Na] = 6{,}6.10^{-3}$ M

r_e - rayon ionique
r_h - rayon de l'ion hydraté

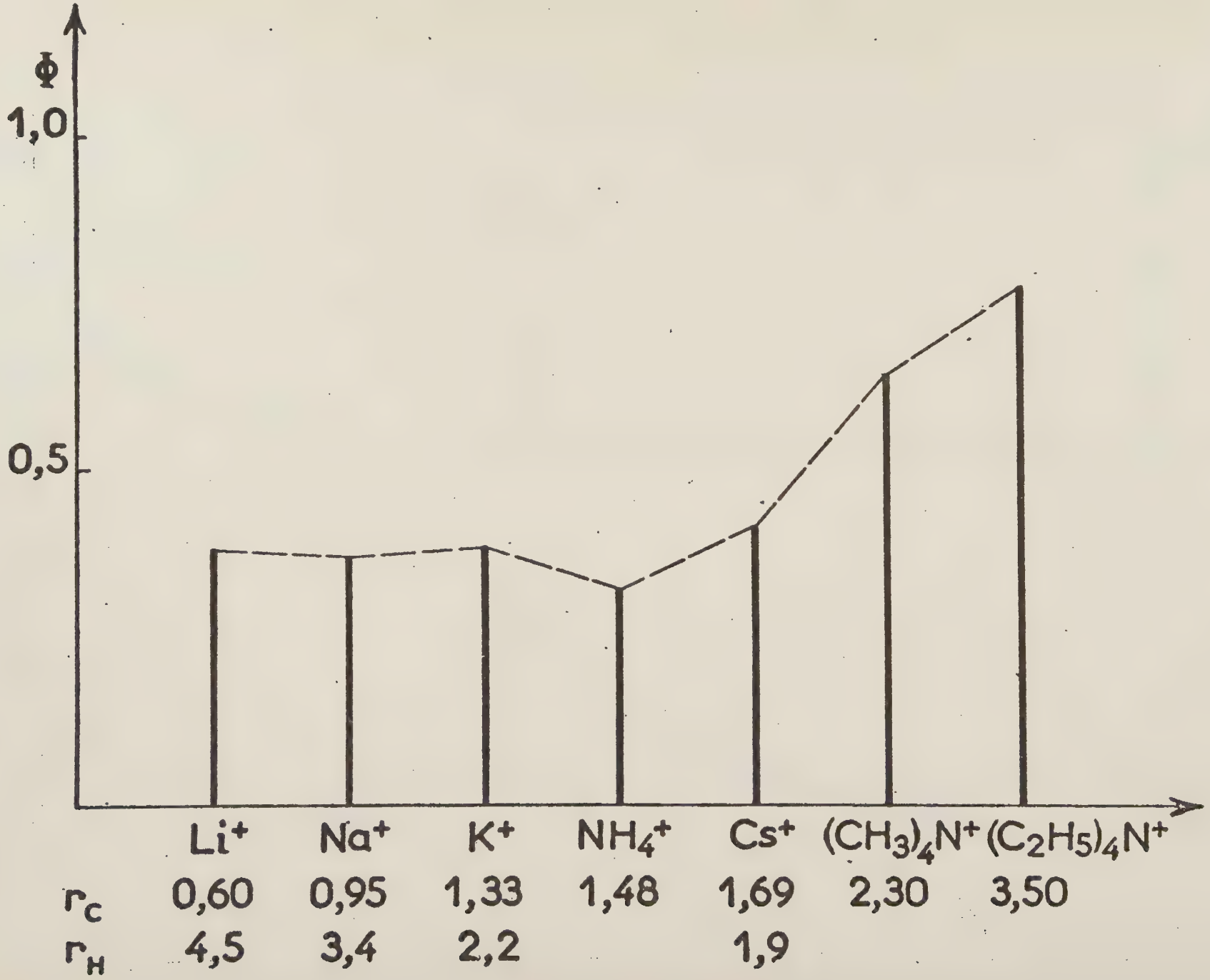

Φ
1,0
0,5
Li+
Na+
K+
NH4+
Cs+
(CH3)4N+
(C2H5)4N+
rc
0,60
0,95
1,33
1,48
1,69
2,30
3,50
rH
4,5
3,4
2,2
1,9

Fig. III - 13

Variation de $\Delta\mu^{\circ}$ (o) et de W (x) en fonction de la force ionique de la solution.

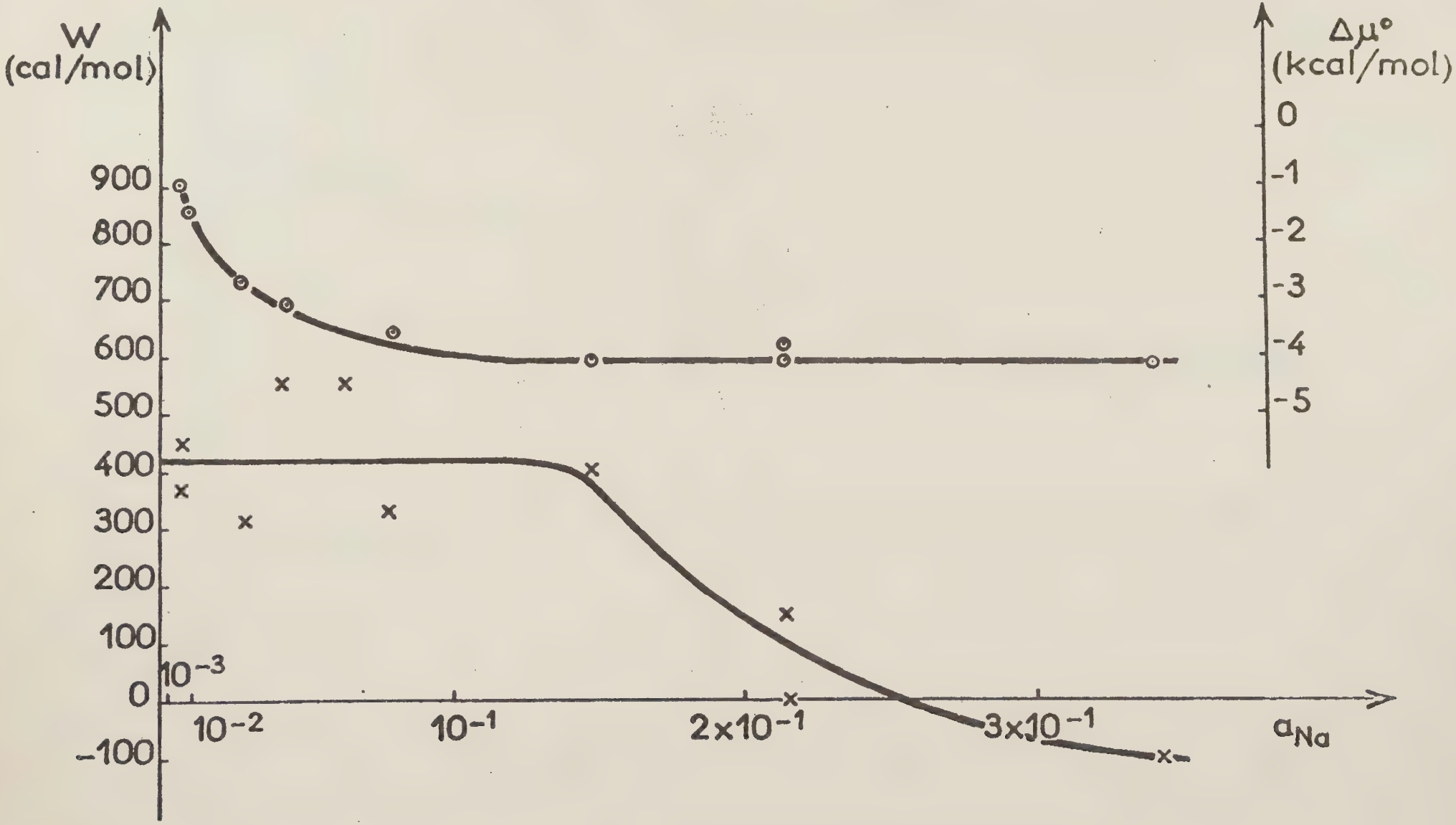

W
(cal/mol)
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
10⁻³
10⁻²
10⁻¹
2×10⁻¹
3×10⁻¹
a_Na
Δμ°
(kcal/mol)
0
-1
-2
-3
-4
-5

Fig. III - 14

Vérification de l'équation (III-8). L'échelle du bas correspond à l'isotherme $[Na] = 3.10^{-1}$ M ; l'échelle du haut à l'isotherme $[Na] = 6,6.10^{-3}$ M.

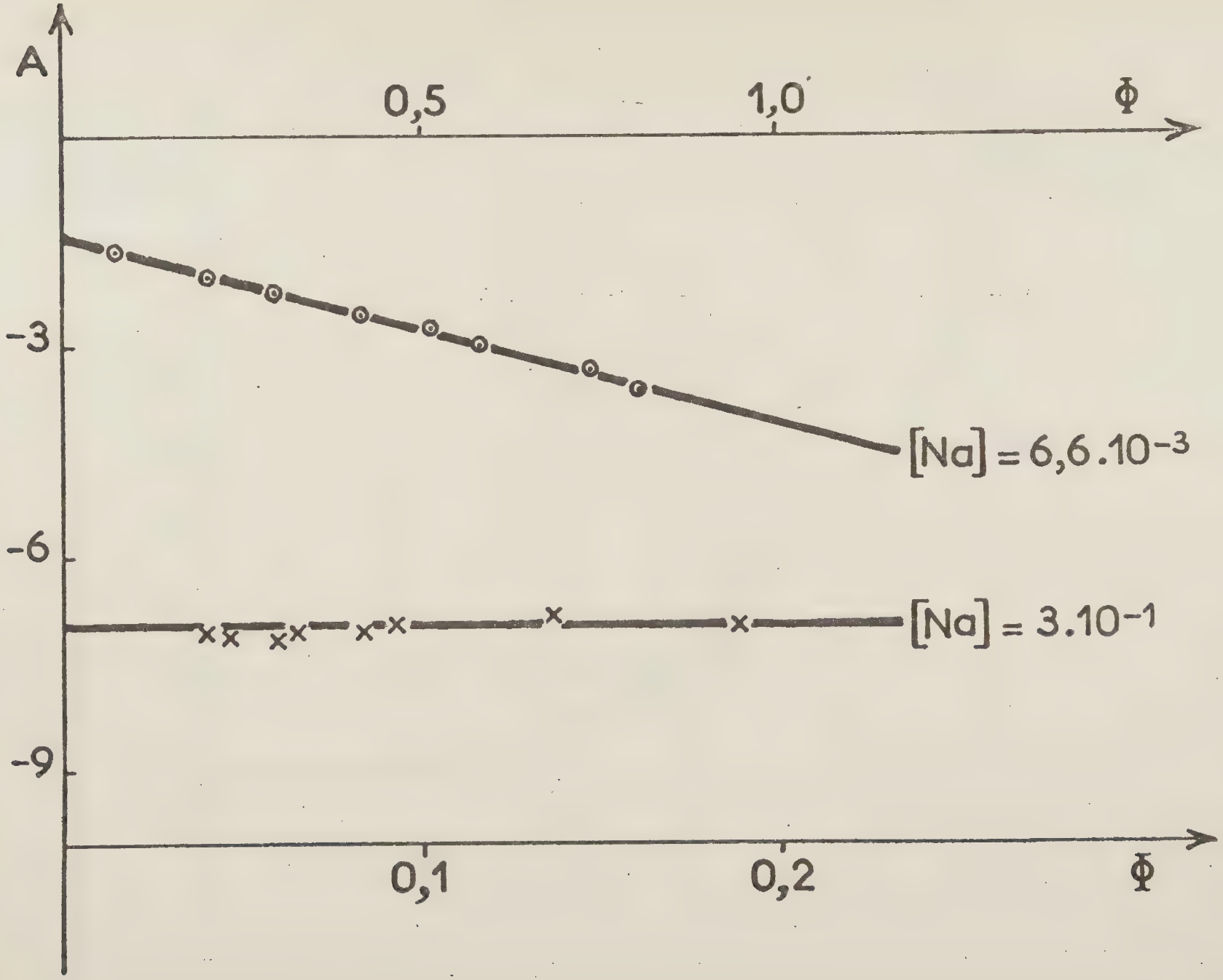

A
0,5
1,0
Φ
-3
-6
-9
[Na] = 6,6 .10⁻³
[Na] = 3.10⁻¹
0,1
0,2
Φ

Fig. III - 1F

Variation de l'intensité du champ électrostatique en fonction de la composition superficielle du polyéthylène greffé.

o nos résultats (échelle de droite)

x résultats de TSUTSUMI et TAKAHASHI pour les zéolites Y (échelle de gauche).

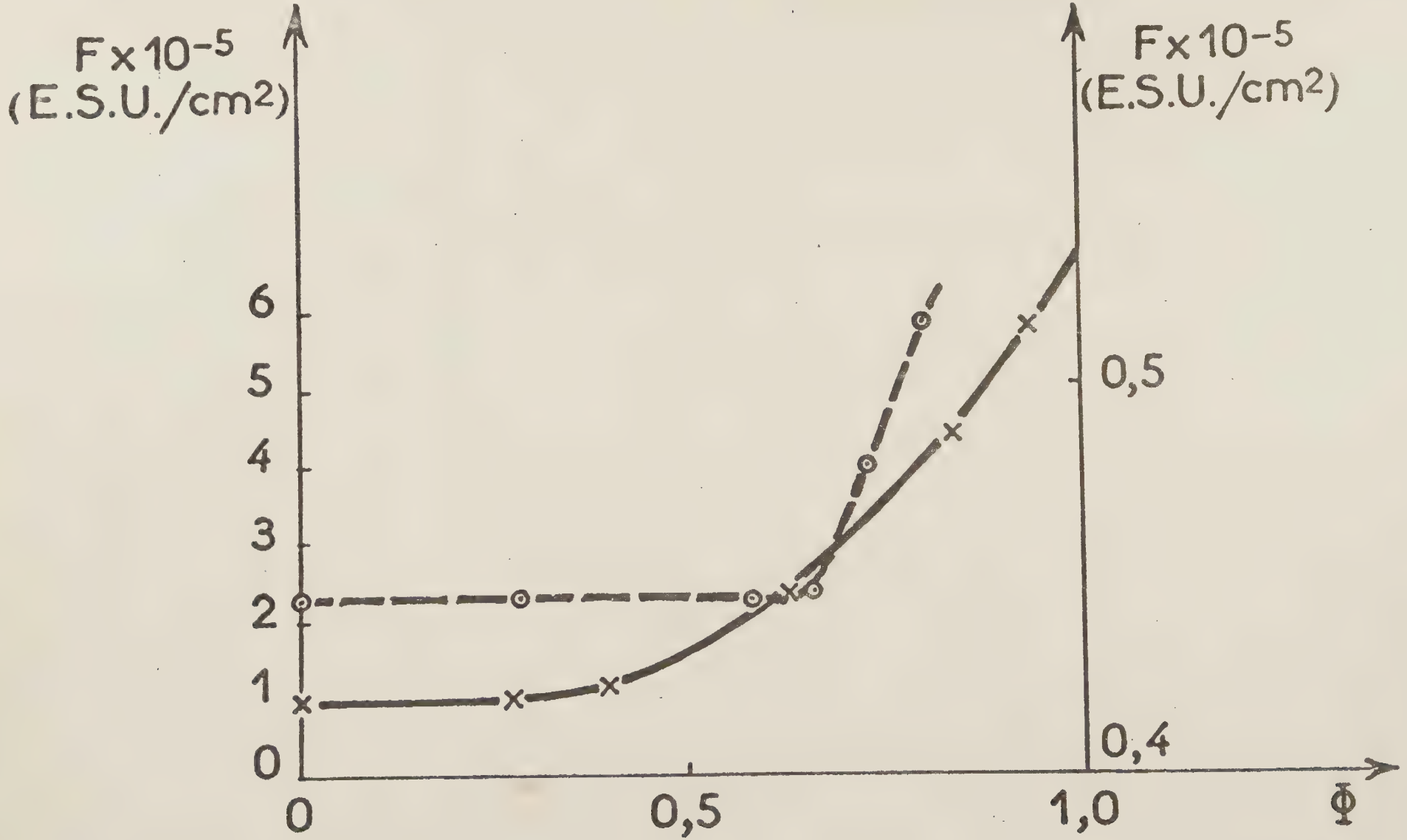

F x 10⁻⁵
(E.S.U./cm²)
6
5
4
3
2
1
0
0
0,5
1,0
Φ
F x 10⁻⁵
(E.S.U./cm²)
0,5
0,4

TABLEAU I - 1

Tension critique de mouillage γ_c de différents polymères solides

Polymère	γ_c (dynes/cm à 20°C)
Poly (1,1-dihydroperfluorooctyl methacrylate)	10,6
Polyhexafluoropropylène	16,2
Polytétrafluoroéthylène	18,5
Polytrifluoroéthylène	22
Polyfluorovinyllidène	25
Polyfluorovinyle	28
Polyéthylène	31
Polytrifluorochlorométhylène	31
Polystyrène	33
Alcool polyvinylique	37
Amidon	39
Polyméthacrylate de méthyle	39
Polychlorovinyle	39
Polychlorovinylidène	40
Polytéréphtalate d'ethylène glycol	43
Cellulose	45
Polyhexaméthylène adipamide	46

TABLEAU I - 2

Tension critique de mouillage γ_c pour des polymères différents quant à leur composition chimique

Nature de la surface	γ_c (dynes/cm à 20°C)
Fluorocarbures	
- CF_3	6
- CF_2H	15
- CF_3 avec - CF_2 -	17
- CF_2 - CF_2 -	18
- CF_2 - CF_H -	22
- CF_2 - CH_2 -	25
- CFH - CH_2 -	28
Hydrocarbures	
- CH_3 (cristal)	20-22
- CH_3 (monocouche)	22-24
- CH_2 - CH_2	31
= CH - (noyau benzènique	35
Chlorocarbures	
- CClH - CH_2 -	39
- CCl_2 - CH_2 -	40
= CCl_2	43

TABLEAU II - 1

Angles de raccordement, travaux d'adhésion et I^P_{sl} pour les mélanges iodure de méthylène-décaline et le polyéthylène (γ^d_s = 32,75 dynes/cm)

$CH_2I_2/C_{10}H_{18}$ Rapport vol	Concentration du $KClO_3$ dans le mélange oxydant, en %				
	0	0,37	1,98	4,76	9,09
100:0	θ = 47 W_A = 84.77 I^P_{sl} = 3.51	θ = 46 W_A = 85,43 I^P_{sl} = 4,17	θ = 44 W_A = 86,64 I^P_{sl} = 5.38	θ = 42 W_A = 87,85 I^P_{sl} = 6.59	θ = 39 W_A = 89,56 I^P_{sl} = 8,30
95:5	θ = 39 W_A = 76.54 I^P_{sl} = I.42	θ = 37 W_A = 77.44 I^P_{sl} = 2.32	θ = 35 W_A = 78.34 I^P_{sl} = 3.22	θ = 34 W_A = 78.78 I^P_{sl} = 3.66	θ = 31 W_A = 80.0 I^P_{sl} = 4.88
90:10	θ = 33 W_A = 73.92 I^P_{sl} = I.52	θ = 31 W_A = 74.29 I^P_{sl} = I.89	θ = 28 W_A = 75.32 I^P_{sl} = 2.92	θ = 25 W_A = 76.24 I^P_{sl} = 3.84	θ = 21 W_A = 77.32 I^P_{sl} = 4.92
85.15	θ = 27 W_A = 70.45 I^P_{sl} = 0.53	θ = 25 W_A = 70.71 I^P_{sl} = I.08	θ = 22 W_A = 71.49 I^P_{sl} = 1.86	θ = 17 W_A = 72.57 I^P_{sl} = 2.94	θ = 11 W_A = 73.53 I^P_{sl} = 3.90
80:20	θ = 22 W_A = 67.82 I^P_{sl} = 0.02	θ = 19 W_A = 68.50 I^P_{sl} = 0.69	θ = 15 W_A = 69.20 I^P_{sl} = 1.39	θ = 6 W_A = 70.22 I^P_{sl} = 2.41	θ = 0 W_A = 70.04 I^P_{sl} = 2.51
70:30	θ = 17 W_A = 65.92 I^P_{sl} = 0.03	θ = 13 W_A = 66.52 I^P_{sl} = 0.57	θ = 7 W_A = 67.16 I^P_{sl} = 1.21	θ = 0 W_A = 67.4 I^P_{sl} = 1.45	θ = 0 W_A = 67.4 I^P_{sl} = 1.45

TABLEAU II - 2

Tensions superficielles des mélanges de iodure de méthylène-décaline et leurs énergies de dispersion pour du polyéthylène non traité quand γ_s^d = 32,75 dynes/cm

	Rapport volumique, iodure de méthylène - décaline						
	100:0	95:5	90:10	85:15	80:20	70:30	60:40
γ_1	50.4	43.07	40.0	37.1	35.2	33.7	33.2
γ_1^d	50.04	43.07	40.0	37.1	35.2	33.7	33.2
$W_A^d = 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_s^d}$	81.26	75.12	72.40	69.63	67.81	65.95	65.91

TABLEAU II - 3

Angles de raccordement, travaux d'adhésion et I_{sl}^p pour le système polyéthylène - eau

γ_l = 72,2 dynes/cm γ_l^d = 21,8 dynes/cm γ_s^d = 32,75 dynes/cm

Concentration du $KClO_3$ dans les mélanges oxydants en %						
0	0,37	1,98	4,76	9,09	13,03	16,6
θ = 96	θ = 94	θ = 88	θ = 80	θ = 74	θ = 70	θ =68
W_A =64.98	W_A =67.15	W_A =74.72	W_A =84.47	W_A =92.42	W_A =96.75	W_A=98.9
I_{sl}^p=11.54	I_{sl}^p=I3.71	I_{sl}^p=20.88	I_{sl}^p=3I.03	I_{sl}^p=38.98	I_{sl}^p=43.31	I_{sl}^p=45.5

TABLEAU II - 4

Moments dipolaires, distances intermoléculaires et polarisabilités des molécules ou des groupes étudiés
Les chiffres entre parenthèses indiquent la référence correspondante

Molécule ou groupe	μ $\times 10^{-18}$ csu-egs.	d $\times 10^{-8}$ cm	a $\times 10^{-24}$ cm^3/mol.
H_2O	1,87	1,55	1,49
CH_2I_2	1,1	2,8	12,83
C=O	2,7	2,0	
CH_2		2,26	2,02

TABLEAU II - 5

Rayons atomiques et extérieurs (Van der Waals)

	r_a $\times 10^{-8}$ cm	r_w $\times 10^{-8}$ cm
H	0,29	1,20
C	0,77	
O	0,66	1,40
I	1,33	2,15

TABLEAU II - 6

Distance entre les centre des molécules ou groupes interagissants, leur énergie de dipôle-dipôle induit et dipôle-dipôle

Couple en contact	a 10^{-8} cm	ε_{dd} $\times 10^{-14}$ erg/site	ε_{did} $\times 10^{-14}$ erg/site
CH_2-H_2O	3,81		0,46
CH_2-CH_2I_2	5,06		0,029
H_2O-C=O	3,55	22,57	1,09
CH_2I_2-C=O	4,80	5,37	1,51

TABLEAU III - 1

Variation de W et $\Delta\mu^{\circ}$ en fonction de la force ionique et de la solution

$W = RT(A_1 - A_2)/4\ (\Phi_{II} - \Phi_I)$ $\quad B = \Delta\mu^{\circ}/RT$

a_{Na}	Φ_I	Φ_{II}	A_1	A_2	$(\Phi_{II}-\Phi_I)$	(A_1-A_2)	W cal/mol	B Kcal/md	$\Delta\mu^{\circ}$ Kcal/mol
$5,41.10^{-1}$	0,24	0,11	-8,29	-8,38	-0,13	+0,09	-102,8	-7,11	-4,22
$2,13.10^{-1}$	0,35	0,13	-7,88	-7,65	-0,22	-0,23	-155,3	-7,04	-4,18
$,47.10^{-1}$	0,46	0,15	-7,91	-7,06	-0,31	-0,85	407,2	-7,02	-4,17
$7,78.10^{-2}$	0,55	0,24	-7,08	-6,38	-0,31	-0,70	335,3	-5,97	-3,55
$5,12.10^{-2}$	0,64	0,32	-7,47	-6,26	-0,32	-1,21	561,5	-5,94	-3,53
$4,25.10^{-2}$	0,74	0,35	-7,10	-5,70	-0,39	-1,40	553,1	-5,24	-3,11
$2,70.10^{-2}$	0,76	0,54	-6,22	-5,75	-0,22	-0,47	317,3	-4,66	-2,77
$9,50.10^{-3}$	0,90	0,66	-5,90	-4,33	-0,24	-1,53	946,7	-2,34	-1,39
$6,6.10^{-3}$	0,83	0,64	-3,87	-3,28	-0,19	-0,59	461,1	-1,85	-1,10

TABLEAU III - 2

Angles de raccordements à l'avancement de gouttes de solutions tampons sur les films de polyéthylène greffé (temps de greffage 4h.)

pH	6,0	6,5	7,0	7,5
$\theta_o^{a)}$	72	73	67	53
$\theta_1^{b)}$	62	55	54	45

a) Angles de raccordement pour les films *quilibrés avec la solution contenant $[Ca]=0$ et $[Na]=6.6\times10^{-3}M$

b) Angles de raccordement pour les films équilibrés avec la solution contenant $[Ca]= 1.0\times10^{-4}M$ et $[Na]= 6.6\times10^{-3}M$

TABLEAU III - 3

Angles de raccordements à l'avancement de gouttes de solutions tampons sur les films de polyéthylène greffé (Temps de greffage 2 1/4 h.)

	Ca a)	Li b)	Na b)	K b)	Cs b)	NH_4 c)	$(CH_3)_4N$ d)	$(C_2H_5)_4N$ d)
pH=6	60	78	7I	69	70			
pH=7,5	42	68	59	57	50	64	52	51

a) La solution contenait $[Na] = 6{,}6.10^{-3}M$ et $[Ca] = 4{,}5.10^{-5}M$
$\Phi = 0{,}8$ (pH= 7,5)
b) La concentration de cation dans la solution $[M] = 6{,}6.10^{-3}M$
c) La concentration de $(NH_4)^+$ dans la solution $[NH_4] = 3.10^{-1}M$
d) La concentration de ces cations dans la solution $[M] = 3.10^{-1}M$; $[Na] = 6{,}6.10^{-3}M$.

TABLEAU III - 4

Travail d'adhésion W_A et intensités du champ électrostatique F. du polyéthylène greffé de l'acide maléïque substitué par des ions Na^+ et Ca^{++}
pH = 7,5 $[Na] = 6{,}6.\ 10^{-3}M$

c_{Ca}	Φ	θ_A^o	cos θ	$W_A = \gamma_1(1+\cos\theta)$	W_A/μ	W_A^d/μ	$W_A - W_A^d/\mu$	$F \times 10^{-5}$ e.s.u./cm²
$2{,}48.10^{-6}$	0,28	59	0,5150	109,38	58,49	14,30	44,I9	0,44
$7{,}26.10^{-6}$	0,58	58	0,5299	110,46	59,07	14,30	44,77	0,45
$9{,}91.10^{-6}$	0,65	58	0,5299	110,46	59,07	14,30	44,77	0,45
$1{,}95.10^{-5}$	0,74	53	0,6018	115,65	61,85	14,30	47,55	0,48
$4{,}5.10^{-5}$	0,83	43	0,7314	125,0	66,85	14,30	52,55	0,53

TABLE DES MATIERES

Page

AVANT - PROPOS 1

I PARTIE - GENERALITES 3

I. I. Théories de la mouillabilité et de l'adhésion 4
I.II. Mouillabilité des surfaces de polymères par les liquides purs 12

II PARTIE - ETUDE DU POLYETHYLENE OXYDE 15

II. I. Introduction 16
II. II. Conditions expérimentales 20
II.III. Résultats expérimentaux 26
II. IV. Interprétation 29
II. V. Conclusion 38

III PARTIE - ETUDE DU POLYETHYLENE GREFFE A L'ACIDE MALEIQUE 39

III. I. Introduction 40
III. II. Greffage d'anhydride maléique sur le polyéthylène 41
III.II.1. Conditions expérimentales du greffage 42
III.II.2. Caractérisation du polyéthylène greffé par spectroscopie I.R. et par microscopie électronique 43
III.III. Echange d'ions Ca^{++}/M^{+} (M^{+}-cation monovalent) sur des films de polyéthylène greffé 44
III.III.1. Conditions expérimentales 44
III.III.2. Résultats expérimentaux 46
III.III.3. Interprétation 49
III.III.4. Discussion 52
III. IV. Mouillabilité du polyéthylène greffé à l'acide maléique. Effet des cations neutralisant les groupes carboxyliques sur cette mouillabilité 54
III.IV.1. Conditions expérimentales 54
III.IV.2. Résultats expérimentaux 55
III.IV.3. Interprétation et discussion 56

CONCLUSION ET CONSEQUENCES DE CETTE ETUDE 59

ANNEXE I 61

ANNEXE II 63

BIBLIOGRAPHIE 69

FIGURES ET TABLEAUX 73

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT ES SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : Monsieur BASKIN

Prénoms : Adam

né le 24 Août 1935 à Varsovie ~~Pérou~~ Pologne

1ère THESE : "Polyéthylène oxyde ou greffe à l'acide maléique en surface. Relation entre la composition chimique et l'adhésion.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT.M.CHAMPETIER
EXAMINATEURS.M.SIGWALT
M.SELEGNY
M.Me.TER-MINASSIAN-SARAGA

ACADÉMIE DE PARIS UNIVERSITÉ PARIS VI

Vu et Approuvé

PARIS, le 19 Février 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI